ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 JUILLET 1907,

PRÉSIDENCE DE M. A. CHAUVEAU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE. — *Sur un phénomène analogue à la caléfaction*. Note de M. G. Lippmann.

Une lame de plâtre ayant été coulée sur une lame de verre plane, et ayant fait prise, on observe d'abord que le plâtre adhère au verre. On porte le tout sur un fourneau qu'on allume. Lorsque la température dépasse notablement 100°, le plâtre se détache du verre. Si l'on continue à chauffer, la température s'élevant, non seulement la masse de plâtre reste détachée du verre, mais elle glisse à sa surface avec la plus extrême facilité; elle s'y déplace d'elle-même suivant la ligne de plus grande pente, bien que l'appareil soit sensiblement horizontal. Le coefficient de frottement semble être devenu nul : on peut appuyer sur le plâtre sans faire naître de frottement appréciable.

On peut remplacer la lame de verre par une plaque plane de laiton, pourvu que celle-ci soit maintenue chaude.

Quand la température baisse suffisamment le frottement reparaît, de plus en plus considérable; à basse température ou à froid, le frottement est tel que le plâtre mouillé, qui est un corps mou, s'arrache au contact de la lame sur laquelle il y a frottement; il laisse une trace blanche à la surface du laiton. De sorte que le contraste est très marqué entre cette adhérence à froid et la facilité avec laquelle le bloc poreux coule, pour ainsi dire, sur une surface très chaude.

On connaît le phénomène de la caléfaction : si l'on projette de l'eau sur une surface fortement chauffée, l'eau ne la mouille pas; le liquide reste séparé de la surface solide par un petit intervalle. On admet qu'entre eux

il s'est formé une couche de vapeur qui se renouvelle constamment. L'explication est probablement la même dans le cas du plâtre. Il convient d'ailleurs de noter les différences suivantes.

Le glissement du bloc poreux se produit à une température trop basse pour qu'il y ait caléfaction d'une couche d'eau. La lame de laiton étant assez chaude pour que le plâtre glisse à sa surface, si l'on y projette de l'eau, on constate que celle-ci n'est pas caléfiée, et bouillonne avec violence. En outre, l'expérience faite avec le bloc poreux dure très longtemps : elle peut durer des heures, pourvu que la masse à évaporer soit notable. L'évaporation de l'eau restant dans le plâtre n'est pas très rapide. La preuve en est que l'expérience peut se faire sur une lame de verre chaude qui ne casse pas, ou du moins assez rarement; cette même lame de verre casse infailliblement si l'on y projette de l'eau.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *L'oxygène, la pression osmotique, les acides et les alcalis dans la parthénogenèse expérimentale.* Note [1] de M. **Yves Delage.**

Lœb a constaté que les solutions hypertoniques capables de déterminer la parthénogenèse chez les Oursins restaient sans effet si on les dépouillait, par un courant d'hydrogène, de l'oxygène qu'elles contiennent en dissolution. Il en a conclu que les solutions hypertoniques agissent en qualité d'oxydants. La légitimité de cette conclusion est contestable : l'expérience de Loeb prouve que la présence de l'oxygène est nécessaire (ici comme dans tant d'autres actes physiologiques), elle ne prouve point que la solution hypertonique ait pour rôle spécial et unique ou même principal de faire pénétrer cet oxygène dans les œufs.

J'ai voulu vérifier, chez les Astéries, si la présence de l'oxygène était toujours nécessaire, je ne dis pas à l'évolution parthénogénétique de l'œuf (ce qui est certain d'avance, comme pour tout autre développement), mais à la mise en train, par des réactifs chimiques appropriés, du déterminisme de la parthénogenèse.

Pour cela j'ai purgé l'eau de mer d'oxygène au moyen d'un courant de CO^2 barbotant dans l'eau pendant 24 heures, puis j'ai placé les œufs, au stade critique de la maturation chromatique, dans cette eau, où j'ai laissé

---

[1] Présentée dans la séance du 16 juillet 1907.

CO^2 barboter encore en leur présence pendant 1 heure et demie. Reportés dans l'eau de mer, ces œufs se sont tous segmentés et ont donné des blastules et des larves qui sont encore vivantes et se portent fort bien.

Comme on a prétendu que l'agitation des œufs pouvait suffire à déterminer leur parthénogenèse, j'ai suspendu le barbotage de CO^2, laissant les œufs immobiles dans l'eau chargée de CO^2 par un barbotage préalable de longue durée et me contentant de former au-dessus du liquide une atmosphère de CO^2 pour que celui en solution ne s'évapore pas. Le résultat a été à peine moins bon.

Par contre, si je me contente de faire barboter dans l'eau de l'air atmosphérique qui maintient les œufs en état de constante agitation, tout comme le courant de CO^2, je n'obtiens aucun développement.

Ainsi, en ce qui concerne les Astéries (mais je ne veux pas généraliser cette conclusion), la présence de l'oxygène n'est pas nécessaire à la détermination de la parthénogenèse.

Bien plus, l'oxygène est nuisible. Si l'on fait barboter dans l'eau où sont les œufs, en même temps que CO^2, soit de l'oxygène, soit de l'air atmosphérique, le résultat est incomparablement plus mauvais : dans le cas de l'oxygène, aucune segmentation ne se produit; dans le cas de l'air, il ne se produit qu'un nombre insignifiant de blastules viables, le reste des œufs est intact ou altéré. Enfin si, dans l'eau où sont placés les œufs, on fait barboter CO^2 pendant 1 heure et demie, sans avoir purgé cette eau d'oxygène par un long barbotage préalable, on obtient des segmentations et des blastules, mais notablement moins nombreuses et moins belles que lorsque tout l'oxygène a été supprimé. Ainsi, moins il y a d'oxygène, meilleur est le résultat, et l'optimum correspond au cas où il n'y en a plus du tout.

Il se trouve même que le procédé actuel, avec suppression de l'oxygène par long barbotage de CO^2, constitue une amélioration notable du procédé des années précédentes où l'eau, non privée d'oxygène, était chargée de CO^2 dans un siphon à sparklets.

Il est à remarquer cependant que, même dans ce procédé, sans que j'aie cherché cet effet dont j'ignorais alors l'importance, une bonne partie de l'oxygène doit être enlevée par la violente effervescence de l'eau au moment où elle jaillit du siphon dans le vase, cette effervescence constituant un barbotage de CO^2 de courte durée, mais très violent et disséminé dans toutes les parties du liquide.

Je répète que je ne veux tirer de ces faits aucune conclusion générale;

mais il semble peu probable que l'oxydation soit un facteur important du déterminisme de la parthénogenèse chez les Oursins quand, chez les Astéries, animaux très voisins, l'oxygène est non seulement inutile mais nuisible.

J'ai repris sur les Oursins, *Paracentrotus* (*Strongylocentrus*) *lividus*, mes expériences de l'an dernier, en variant les points de vue.

J'avais essayé, l'an dernier, sans succès, l'ion La^{+++} du nitrate de lanthane. Mais, comme rien n'indique *a priori* que les charges doivent être positives, j'ai essayé l'ion $FeCy^{6----}$ du ferrocyanure de potassium et divers ions trivalents négatifs (acides citrique, phosphorique, etc.), sans plus de succès d'ailleurs. Il semble donc démontré que les ions à valence élevée n'ont pas une action avantageuse dans la parthénogenèse.

On sait que, selon leur nature, les solutions colloïdales sont précipitées ou stabilisées par les acides ou les alcalis. D'autre part, j'ai montré, dans un travail qui paraîtra prochainement dans la *Rivista di Scienza*, que les processus de la division cellulaire et de l'évolution de l'œuf se ramènent presque tous à des coagulations et à des liquéfactions des colloïdes protoplasmiques. Il était donc à prévoir que les acides et les alcalis devaient exercer une action puissante sur le processus parthénogénétique. Puisque ce processus comporte des coagulations et des liquéfactions, les acides ou les alcalis employés seuls, tels qu'ils l'ont été jusqu'ici (les acides par Loeb et moi-même, les alcalis par moi), ne sauraient produire que des effets partiels et des résultats insuffisants.

Au contraire, une application successive, dans un ordre approprié et à doses convenables, des acides et des alcalis a des chances d'aboutir à un résultat meilleur.

Le premier phénomène de la parthénogenèse est la formation de la membrane vitelline, processus de coagulation, le second la dissolution de la membrane nucléaire, processus de liquéfaction. Les acides étant des coagulants et les alcalis des liquéfiants du protoplasma ovulaire, il m'a semblé qu'une application successive d'un acide puis d'un alcali devait déterminer dans l'œuf vierge un commencement d'évolution qui, après avoir été déclanchée, avait des chances de continuer seule.

Ces vues théoriques ont été entièrement vérifiées par l'expérience.

Si, à la solution hypertonique banale, et qui se montre inefficace employée seule, on ajoute d'abord un acide, puis, après lavage, un alcali, on obtient un grand nombre de blastules susceptibles d'être élevées. Elles ont fourni des *Pluteus* qui sont âgés maintenant de 1 mois et sont en parfaite santé.

Si, au contraire, on fait agir d'abord l'alcali, puis l'acide, le résultat est nul.

Voici maintenant quelques détails sur l'expérience : La solution hypertonique est composée de 47,5 pour 100 d'une solution de NaCl à $2\frac{1}{2}n.$, 2,5 pour 100 d'eau de mer et 50 pour 100 de H^2O. La concentration moléculaire de cette solution est d'environ 1,190. Sa pression osmotique est de 1,560, celle de l'eau de mer étant 1,135 (la pression d'une solution normale non ionisée étant prise pour unité). Je l'additionne de 17 gouttes d'une solution décinormale de HCl pour 50^{cm^3} de solution.

Cet acide se trouve donc dans la solution à la concentration de $0,0017\,n$; la dissociation étant à peu près complète à cette dilution, telle est aussi la concentration des ions H^+. Cette solution doit agir pendant 10 à 15 minutes.

La solution alcaline, qui doit agir pendant environ 1 heure 15 minutes, est composée de 50^{cm^3} d'une solution hypertonique plus faible que la précédente

(Na Cl à 2,5 n, 37,5 ; Eau de mer, 2,5; H^2O, 60)

sa concentration moléculaire étant de 0,950, additionnée de 7 gouttes d'une solution décinormale titrée de AzH^3. La concentration de ce dernier est de $0,0007\,n$, et telle est aussi celle des ions OH^-.

En pratique, au lieu d'éliminer par lavage l'acide de la première solution, je le sature en ajoutant, en plus des 7 gouttes, 17 gouttes de la solution de AzH^3. Le résultat est le même, plutôt meilleur.

J'ai cherché à remplacer HCl et AzH^3 par d'autres acides et d'autres alcalis. En ce qui concerne ces derniers, aucun n'a présenté de supériorité sur AzH^3. Na OH est à peu près équivalent, plutôt moins bon; il en est de même de CaO^2H^2; KOH est franchement inférieur et détermine une désintégration des commencements de segmentation.

Pour les acides, des expériences comparatives que je poursuis indiquent que certains acides sont inefficaces ou nocifs (acides borique, carbonique); d'autres ne donnent que de maigres résultats (acides citrique, butyrique, valérianique, phosphorique); d'autres, enfin, se disputent la supériorité : ce sont les acides chlorhydrique, acétique, formique, azotique, sulfurique et oxalique. Ces acides donnent des résultats fort incohérents. Un jour, l'un se montre supérieur aux autres, mais le lendemain il est peu efficace, tandis qu'un autre réussit; et il faut des essais répétés pour constater qu'en somme ils s'équivalent à peu près. Il semble que, suivant les conditions

très délicates et très obscures de leur état particulier, certains œufs soient sensibles à un réactif, d'autres à un autre, ainsi que je l'ai constaté l'année dernière pour le sulfite de soude et les sels des métaux de la famille du fer. Ou peut-être y a-t-il là d'autres conditions que je n'ai pas réussi encore à débrouiller.

En tout cas, la valence et par conséquent la charge des ions ne paraissent pas intervenir.

Si c'est comme coagulants qu'agissent les acides, les substances possédant une action coagulante énergique, en dehors de leurs propriétés acides plus ou moins franches, doivent aussi être efficaces : tels sont les phénols, en particulier l'acide picrique et le tanin. Il en est ainsi en effet : l'acide phénique n'est que fort peu efficace, l'acide picrique l'est un peu plus, mais le tanin l'est à un haut degré et l'emporte sur les acides francs par la valeur et surtout par la constance des résultats.

La dose optima est trois fois plus faible que celle de HCl ou des autres acides (5 à 6 gouttes de solution décinormale pour 50^{cm^3} d'eau).

Dans toutes ces expériences, la solution était hypertonique et contenait de l'eau de mer, c'est-à-dire une faible proportion d'ions divalents. Lœb affirme que leur présence, en particulier celle des ions Ca, est nécessaire. D'après lui, le protoplasme contient des combinaisons instables d'ions et de substances albumineuses qu'il appelle *ions-protéides*, et ces ions-protéides ne peuvent accomplir leurs fonctions physiologiques normales que s'ils contiennent les ions Na, K et Ca en proportions déterminées : aussi toute solution pure serait toxique parce qu'elle détruirait, à l'avantage des ions qu'elle renferme, l'équilibre nécessaire. Cette vue est fondée sur des expériences justes sans doute, mais dont l'interprétation est contestable.

En effet, j'ai pu obtenir une bonne proportion de larves avec une solution pure de NaCl à la concentration moléculaire de 1,250, substituée à la solution hypertonique ci-dessus décrite et employée de la même façon : cette solution peut donner autant de blastules que celle qui contient une certaine proportion d'eau de mer. J'ai même réussi à obtenir un bon nombre de jolies blastules avec une solution pure de NaCl acidifiée avec HCl puis alcalinisée avec NaOH, en sorte que, non seulement la solution ne contient aucun ion divalent, mais elle ne contient absolument, en outre des ions H et OH, que NaCl et les constituants de ce sel. C'est là un point digne d'être noté et dont les auteurs de théories devront tenir compte.

Il a été posé en principe par Lœb et par d'autres, et j'avais admis moi-

même jusqu'ici, que l'emploi d'une solution hypertonique par rapport à l'eau de mer était une condition *sine qua non* de la parthénogenèse des œufs d'Oursins. Or voici une expérience qui montre que cette opinion n'est pas fondée, du moins sous sa forme absolue.

J'ai préparé une solution pure de NaCl isotonique à l'eau de mer. Cette solution s'obtient en mélangeant 13^{cm^3} d'une solution à 2,5 *n* avec 37^{cm^3} d'eau distillée. Cette solution a une concentration moléculaire de 0,650, tandis que l'eau de mer n'a qu'une concentration de 0,540, la différence s'expliquant par le fait que l'eau de mer contient moins de NaCl et un grand nombre d'autres sels à un état de dilution très élevé, en sorte que son ionisation est plus forte.

Cette solution reste inefficace lorsqu'on l'applique aux œufs en l'acidifiant, puis l'alcalinisant aux doses optima pour les solutions hypertoniques. Mais, en augmentant les doses d'acide et d'alcali, j'ai pu obtenir des blastules nageantes, tandis que les œufs témoins n'en présentaient aucune, et ces blastules se sont transformées en *Pluteus*. Les doses des réactifs ont été 30 gouttes d'HCl décinormal et 45 gouttes d'AzH^3 décinormal, dont 30 pour neutraliser HCl et 15 pour l'alcalinisation de la liqueur.

Je tiens ce résultat, de peu d'importance pratique, comme ayant un intérêt théorique très grand. Ici encore les auteurs des théories auront à en tenir compte.

Nous avons vu plus haut que la valence des ions ne paraissait pas intervenir dans les résultats de ces expériences. J'ai cherché à confirmer cette conclusion.

On sait que, dans la cataphorèse et dans la coagulation des albuminoïdes, les ions H^+ et OH^- ont une activité très supérieure à celle des autres ions monovalents, de même ordre à peu près que celle des ions divalents et inférieure à celle des polyvalents. S'il en est de même dans la parthénogenèse, on doit pouvoir remplacer l'acide par une base polyvalente et l'alcali par un acide polyvalent. Il n'y a pas d'alcali à base polyvalente, mais les acides à ion négatif polyvalent abondent. L'acide citrique, par exemple,

$$(C^6H^5O^7)^{---}(H^3)^{+++},$$

le phosphorique $(PO^4)^{---}(H^3)^{+++}$ ont un ion négatif trivalent qui devrait l'emporter sur les ions H monovalents et agir comme une base telle que Na^+OH^- ou l'ion hydroxyle négatif l'emporte sur l'ion métallique positif. On devrait donc pouvoir remplacer dans la parthénogenèse l'ammo-

niaque ou la soude par de l'acide citrique ou phosphorique. Or il n'en est rien. Un tel traitement ne donne aucun résultat.

Même résultat si l'on cherche à remplacer l'alcali par un sel neutre à ion négatif polyvalent tel que le ferrocyanure de potassium

$$(FeCy^6)^{----}(K^4)^{++++}.$$

De même, on ne peut remplacer l'acide par les ions polyvalents positifs d'un sel neutre tel que le nitrate de lanthane.

Tout cela montre que le résultat exige la présence des ions H et OH et porte à penser que ce ne sont ni la valence ni sans doute les charges électriques des ions qui sont en cause, mais l'acidité, l'alcalinité et les propriétés chimiques des substances.

En résumé, de ces diverses expériences découlent des conclusions qui me paraissent faire faire un progrès sérieux à la solution de la question si obscure du mode d'action des agents de la parthénogenèse expérimentale :

1° *La présence de l'oxygène n'est pas nécessaire au déterminisme de la parthénogenèse chez les Astéries : elle est même nuisible ;*

2° *L'hypertonie des solutions n'est nullement nécessaire à la parthénogenèse chez les Astéries ; elle est utile mais nullement indispensable chez les Oursins ;*

3° *La présence des ions divalents n'est nullement nécessaire ; la parthénogenèse peut être déterminée chez les Oursins par une solution ne contenant que les éléments du chlorure de sodium ;*

4° *La condition essentielle de la parthénogenèse chez les Oursins consiste dans le traitement des œufs par une solution d'abord acide, puis alcaline, agissant sans doute la première comme coagulant, la seconde comme liquéfiant de certains constituants du protoplasma ovulaire ;*

5° *Ni la valence des ions ni leurs charges électriques ne semblent intervenir : l'efficacité des agents est en relation avec leur réaction acide ou alcaline et avec leurs propriétés chimiques.*

M. Gaston Bonnier fait hommage à l'Académie de l'Ouvrage qu'il vient de faire paraître sous le titre *Le Monde végétal*, où il expose les idées successives des savants sur la fleur, la constitution des grands groupes, l'étude des Cryptogames, puis aborde les questions récentes sur la création artificielle des espèces, le transformisme expérimental et la génération spontanée.

CORRESPONDANCE.

L'**Académie britannique** adresse des remercîments pour l'envoi de la médaille commémorative de la première réunion de l'Association internationale des Académies.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1° Deux brochures, présentées par M. le Président, au nom du Conseil d'administration de la Caisse des Recherches scientifiques :

Rapport annuel (1906) *adressé au Président de la République française*, par M. Paul Dislère, et *Rapports scientifiques sur les travaux entrepris en* 1906 *au moyen des subventions de la Caisse des Recherches scientifiques.*

2° *Exposition coloniale de Marseille. Section internationale d'Océanographie, des pêches maritimes et des produits de la mer. Rapport général*, par M. Charles Bénard. Préface de M. Jules-Charles Roux.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la cohésion diélectrique de l'hélium.* Note de M. **E. Bouty**, présentée par M. Lippmann.

J'ai annoncé antérieurement que les gaz ou vapeurs monoatomiques (vapeur de mercure, argon) ont une cohésion diélectrique très petite eu égard à la grandeur de leur masse atomique. Ainsi la cohésion (354) de la vapeur de mercure est plus petite que celle de l'air (419). Celle de l'argon le plus pur que j'aie eu entre les mains (39) est très inférieure à celle de l'hydrogène (205). De plus, une simple trace d'un gaz polyatomique suffit à faire varier beaucoup la cohésion diélectrique de ces corps. Il y avait intérêt à savoir si l'hélium se comporterait comme le mercure ou l'argon. Grâce à l'extrême bienveillance de sir William Ramsay et à celle de M. Moureu, j'ai pu opérer sur 200^{cm^3} d'hélium extrait de l'uraninite et sur une quantité encore plus grande de gaz provenant des eaux minérales de Bourbon-Lancy.

Le premier échantillon d'hélium sur lequel j'ai opéré contenait un peu d'azote. Sa cohésion diélectrique fut trouvée égale à 61,8, c'est-à-dire supérieure à celle de l'argon. En refroidissant le gaz dans l'air liquide, pour

le séparer des éléments volatils qu'il pouvait contenir, la cohésion s'abaissa seulement à 60,6. Sir William Ramsay me conseilla alors de refroidir le gaz en présence de charbon de noix de coco qui, dans cette condition, absorbe complètement l'azote, ainsi que tous les autres gaz, à l'exception de l'hydrogène et du néon. Dès le premier essai, la cohésion diélectrique de l'hélium s'abaissa à 21,7.

Par des purifications répétées sur le charbon de noix de coco, le gaz de l'uraninite et celui des eaux minérales ont donné une même valeur limite de la cohésion diélectrique de l'hélium, égale à 18,3. Une trace de néon, révélée, par l'analyse spectrale, dans le gaz provenant des eaux minérales, ne modifie donc pas la cohésion de l'hélium d'une manière appréciable.

Au contraire, en ajoutant 1 pour 100 d'air à mon hélium le plus pur, j'ai vu la cohésion diélectrique se multiplier par 2,41. Un seul essai bien conduit révélerait à coup sûr la présence de $\frac{1}{10000}$ en volume d'un gaz polyatomique quelconque et, par une série de mesures, on pourrait certainement déceler jusqu'à $\frac{1}{30000}$. Dans le cas où le gaz étranger est de l'air, la mesure de la cohésion diélectrique m'a paru au moins aussi sensible que l'analyse spectrale, et elle se prêterait aisément à une détermination quantitative précise que l'analyse spectrale seule ne comporte pas.

PHYSIQUE. — *Sur l'effet enregistré par le détecteur électrolytique.* Note de M. **Tissot**, présentée par M. Lippmann.

On sait que l'on utilise depuis un certain temps, sous le nom de *détecteur électrolytique* (1), un détecteur très sensible d'oscillations électriques qui, associé à un téléphone et à un circuit de résonance, permet d'opérer, à des distances considérables, la lecture *au son* des messages de télégraphie sans fil.

Le dispositif est constitué en principe par un voltamètre à électrodes de platine de surfaces très inégales, immergées dans un électrolyte (acide sulfurique ou azotique hydraté). Dans les conditions d'emploi, on applique en général au voltamètre une force électromotrice constante auxiliaire, l'anode étant constituée par la pointe fine.

Le téléphone qui est intercalé dans le circuit rend un son quand le voltamètre est soumis à l'action d'un train d'ondes électriques.

---

(1) Ferrié, *Comptes rendus*, juillet 1905, p. 315. — Schlömilch, *Elect. Zeitsch.*, 1903, p. 959.

Nous nous sommes proposé de rechercher à quelle *qualité* des oscillations l'appareil se montre particulièrement sensible.

A cet effet, on a substitué à l'écouteur téléphonique un galvanomètre et comparé, pour des émissions identiques faites à distance, les indications du galvanomètre de l'électrolytique à celles d'un bolomètre. Le bolomètre était directement intercalé sur l'antenne réceptrice préalablement mise à l'accord.

Quant à l'électrolytique, il était disposé dans un circuit de résonance convenable, en liaison lâche avec l'antenne, et accordé à la période des ondes reçues.

Dans le mode de montage habituel, c'est-à-dire quand on fait usage d'une source auxiliaire, le phénomène qui se produit à la réception dépend nécessairement de conditions complexes et, en particulier, de l'état des électrodes au moment où elles subissent l'action des oscillations.

On s'est donc efforcé de n'expérimenter que sur des électrodes ramenées au même état.

D'une manière générale, pour des valeurs croissantes de l'énergie reçue, la déviation du galvanomètre tend très rapidement vers une limite fixe.

Par exemple, les indications du bolomètre prenant les valeurs successives :

4, 25, 85, 140;

le galvanomètre de l'électrolytique donne les déviations :

60, 75, 80, 80.

Dès que l'énergie reçue dépasse une certaine valeur, toujours très faible, et d'autant plus faible que la force électromotrice appliquée est plus grande (et la pointe plus fine), l'appareil se comporte à la manière d'un *cohéreur* ou, si l'on veut, d'un détecteur magnétique désaimanté *à fond*.

C'est ainsi que l'on utilise presque toujours le dispositif en pratique. Le détecteur n'enregistrant pas l'*effet total* se prête mal à la résonance..

Au-dessous de la *valeur critique*, l'appareil se comporte, au point de vue de l'allure des déviations, au sens près, comme dans le cas que nous examinons plus loin, où il n'y a pas de force électromotrice appliquée. Mais, comme l'effet du courant de diffusion rend les déterminations incertaines, il est malaisé d'obtenir des valeurs quantitatives comparables.

Il en est autrement lorsqu'il n'y a pas de force électromotrice appliquée.

Le galvanomètre demeure alors au zéro tant que les oscillations n'agissent pas, prend une déviation parfaitement fixe pendant leur action et revient exactement au zéro dès qu'elles cessent d'agir.

On peut opérer alors des mesures quantitatives extrêmement nettes.

On a obtenu ainsi les déviations correspondantes suivantes au bolomètre et à l'électrolytique :

Bolomètre	60	40	20	15	5
Électrolytique	39	26,5	13,5	10	3,5

Les indications des deux instruments demeurent rigoureusement *proportionnelles*.

On doit en inférer que l'intensité I du courant continu qui résulte de l'action des ondes sur l'électrolytique est proportionnelle au carré i_0^2 de l'amplitude des oscillations dans l'antenne réceptrice. Ce dernier résultat s'interprète aisément dans la théorie osmotique de la polarisation que Warburg [1] et Neumann [2] ont déduite de l'application de la relation de Nernst $\left(E = \frac{R\theta}{n} L \frac{c_0}{c}\right)$.

Dans le cas présent, la concentration ionique au voisinage de la grande électrode demeure constante. Mais la concentration au voisinage de la petite électrode subit des *oscillations* en rapport avec celles du courant, et peut être représentée en première approximation (en négligeant un facteur d'amortissement) par une expression $c = c_0 + a \sin \omega t$, où a est proportionnel à l'amplitude i_0 du courant. La force électromotrice de polarisation prend alors la forme

$$p = AL \frac{c_0}{c_0 + a \sin \omega t},$$

dissymétrique à cause de la fonction logarithmique.

C'est cette dissymétrie qui se traduit par un courant continu et prend l'aspect du phénomène apparent de *cohérence*.

Une intégration facile montre que, pour des valeurs suffisamment faibles de a, c'est-à-dire de i_0, on a simplement

$$I = K i_0^2.$$

Les présentes expériences montrent que cette relation, vérifiée seulement d'une manière approchée par Gundry [3] dans le cas d'électrodes polarisables (de Hg) soumises à l'action de courants alternatifs de basse fré-

---

(1) Warburg, *Wied. Ann.*, 1899, p. 493.

(2) Neumann, *Wied. Ann.*, 1899, p. 500.

(3) Gundry, *Phil. Mag.*, 1906, p. 329.

quence, est rigoureusement applicable au voltamètre à électrodes de platine soumis à l'action d'oscillations électriques de l'ordre de 10^6 secondes.

PHYSIQUE. — *Nouvelle propriété optique (biréfringence magnétique) de certains liquides organiques non colloïdaux*. Note de MM. **A. Cotton** et **H. Mouton**, transmise par M. J. Violle.

Les liquides sur lesquels Majorana a étudié la biréfringence magnétique perpendiculairement aux lignes de force du champ étaient des liquides colloïdaux. Nous avons montré dans un travail antérieur (1) que la biréfringence magnétique, ainsi que d'autres phénomènes magnéto-optiques observés dans ces liquides, peuvent être expliqués par les propriétés des particules ultra-microscopiques qui s'y trouvent en suspension. Jusqu'ici l'on n'avait constaté dans aucun liquide pur ce phénomène de biréfringence magnétique, que la symétrie du champ magnétique autorisait cependant à prévoir. On l'avait pourtant cherché à diverses reprises. En employant des champs plus intenses et une méthode optique plus sensible, la même qui nous a servi pour l'étude des colloïdes, nous avons obtenu des résultats positifs.

La *nitrobenzine* présente nettement une biréfringence magnétique dont le signe est positif et qui croît proportionnellement au carré du champ et à l'épaisseur traversée. Par exemple, une vibration rectiligne, à 45° des lignes de force, après avoir traversé $4^{cm},2$ du liquide placé dans un champ de 18500 gauss, est transformée en une vibration elliptique et l'angle β, dont la tangente mesure le rapport des axes, est égal à 36′ à la température de 24°.

Nous avons retrouvé la même propriété plus ou moins marquée dans les composés liquides appartenant à la série aromatique que nous avons étudiés. La benzine elle-même est active (environ quatre fois moins que la nitrobenzine) ainsi que ses dérivés : benzine monoiodée, monobromée, monochlorée, aniline, toluène, ortho et méta nitrotoluène, chlorure de benzoyle, acétate de benzyle, xylène, métaxylènes et paraxylène mononitrés, cumène, cinnamate d'éthyle.

Sont de même actifs les composés liquides qui renferment plusieurs noyaux benzéniques ou des noyaux analogues avec doubles liaisons : naphtaline monobromée (aussi active que la nitrobenzine), pyridine, furfurol.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1907, p. 145-203 et 289-339.

Au contraire, aucun des liquides de la série grasse que nous avons etudiés ne nous a donné, dans les mêmes conditions, de biréfringence sensible :

Hexane, octane, éther de pétrole, amylène; chloroforme, tétrachlorure de carbone, dibromure d'éthylène, monobromure d'allyle; alcools éthylique, isobutytique, amylique; glycérine; acétone; éther sulfurique; sirop de sucre; acide oléique; acétate d'amyle, tartrate d'éthyle.

Le cyclohexane et la cyclohexanone, composés cycliques non aromatiques, sont inactifs de même que le térébenthène et l'essence de térébenthine du commerce.

L'influence ainsi constatée de la structure chimique, ainsi que la comparaison de différents échantillons, plus ou moins purs d'un même corps, écartent l'hypothèse qui s'était présentée d'abord à notre esprit, d'après laquelle cette biréfringence serait due à des poussières en suspension. Parmi les liquides actifs étudiés, il en est précisément qu'on peut prendre comme types de liquides ne renfermant pas de particules ultramicroscopiques. Il s'agit là d'une propriété nouvelle, que nous espérons pouvoir étudier dans de meilleures conditions pour préciser les valeurs de β relatives à divers corps actifs liquides ou dissous : il conviendra également de comparer entre eux les corps isomères, de chercher si la biréfringence magnétique est en relation avec d'autres propriétés telles que la biréfringence électrique [1] et enfin de voir si ce phénomène n'est pas le signe de la présence ou de la formation d'associations moléculaires non visibles. Il est possible que des liquides, organiques ou non, pour lesquels nous n'avons rien constaté, possèdent, mais à un plus faible degré, une certaine activité. Déjà, avec les moyens dont nous disposons actuellement, nous trouvons que le sulfure de carbone, même filtré sur bougie ou distillé aussitôt avant l'expérience, nous donne toujours la même biréfringence, faible, mais cependant mesurable ($\beta = 6'$). Chose remarquable, cette biréfringence est négative, alors que celle de tous les autres liquides étudiés est positive.

---

[1] Nous avons pu mesurer directement la biréfringence électrique positive de la nitrobenzine sans addition d'un autre liquide isolant : indiquons seulement ici que les résultats sont d'accord avec la loi de Kerr.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la photographie spectrale des minéraux dans les différentes régions du spectre : galène et argyrite.* Note de M. A. DE GRAMONT, présentée par M. A. Haller.

Dans une série de travaux précédents j'ai fait connaître les spectres que peuvent fournir des fragments de minéraux entre lesquels jaillit l'étincelle d'une bobine d'induction, avec intercalation, dans le circuit secondaire de celle-ci, de plusieurs bouteilles de Leyde. Je m'étais alors borné à donner les mesures faites dans la partie visible du spectre avec des spectroscopes d'usage courant. J'ai repris ces recherches par la photographie, et spécialement pour la recherche des éléments accessoirement présents et en faibles quantités dans les minéraux, en premier lieu dans l'ultra-violet avec des systèmes optiques en spath ou en quartz, en second lieu dans la partie visible, jusque dans le rouge aux environs de λ 7000, avec les nouvelles plaques panchromatiques Wratten et Wainwright, et des systèmes optiques flint et crown, avec interposition d'un verre jaune sur le trajet lumineux pendant les deux tiers de la pose.

Divers modèles de bobines (de 3^{cm} à 15^{cm} d'étincelle) m'ont donné de bons résultats, mais le courant qui circule dans le primaire doit être régulier et constant, car, si les accumulateurs commencent à s'épuiser, la partie la plus réfrangible de l'ultra-violet s'affaiblit la première et disparaît du cliché avant que l'apparence de la partie visible du spectre se soit déjà modifiée. Il est nécessaire de projeter, au moyen d'une lentille sphérique ou cylindrique, l'image de l'étincelle sur la fente, ce qui permet de se repérer exactement pour interrompre la pose et renouveler les fragments consumés du minéral. Au moyen d'un écran métallique percé de trous on découvre les hauteurs successives de la fente, ce qui permet de juxtaposer des spectres d'origines différentes et d'en identifier les raies, ainsi qu'on le voit dans la figure 2 pour les raies du soufre, en tube de Plücker et dans la galène, et dans la figure 4 pour les raies de l'argent dans l'argyrite et dans la galène. Une fente relativement large, de $0^{mm},015$ à $0^{mm},020$, est nécessaire pour obtenir le spectre de lignes du soufre (*fig.* 1 et 2). L'emploi d'objectifs achromatiques à trois lentilles, donnant une image plane, permet de photographier, au-dessus du spectre, l'image de l'échelle micrométrique en brûlant devant celle-ci une longueur déterminée de ruban de magnésium; on peut ainsi repérer immédiatement les raies (*fig.* 1) sans autre appareil de mesure. Pour l'ultra-violet où se rencontrent

---

(1) *Comptes rendus,* t. CXVIII, CXIX, 1894; t. CXX, CXXI, 1895; et *Analyse spectrale directe des minéraux,* Paris, 1895, Béranger. — Voir aussi *Bull. Soc. de Minéralogie,* 1895.

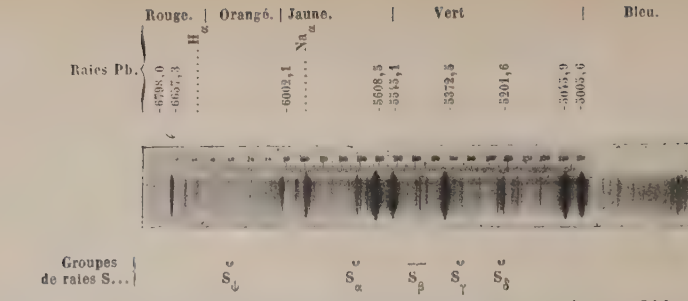


Fig. 1. — *Galène.* — Spectroscope à vision directe à deux prismes. Objectif de F = 22^{cm}. Capacité = 0,013 MF. Plaque panchromatique Wratten et Wainwright.

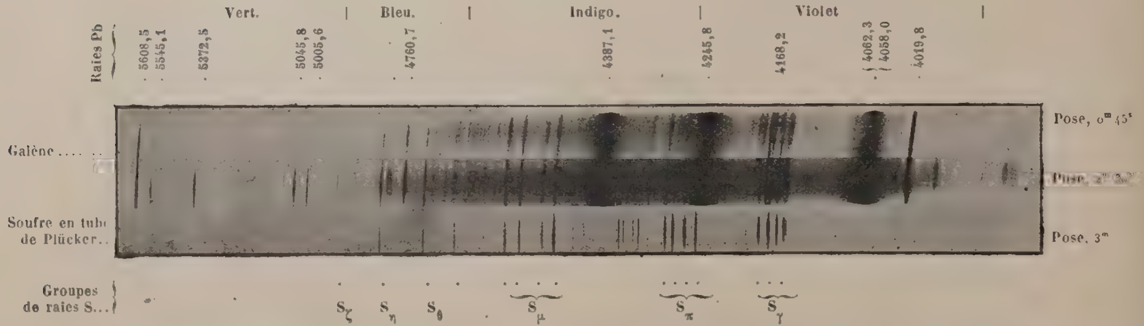


Fig. 2. — *Galène,* en coïncidence avec tube de Plücker à vapeurs de *soufre.* Capacité = 0,013 MF. Spectroscope à deux prismes en flint. Objectif de F = 33^{cm}. Plaque panchromatique Lumière.

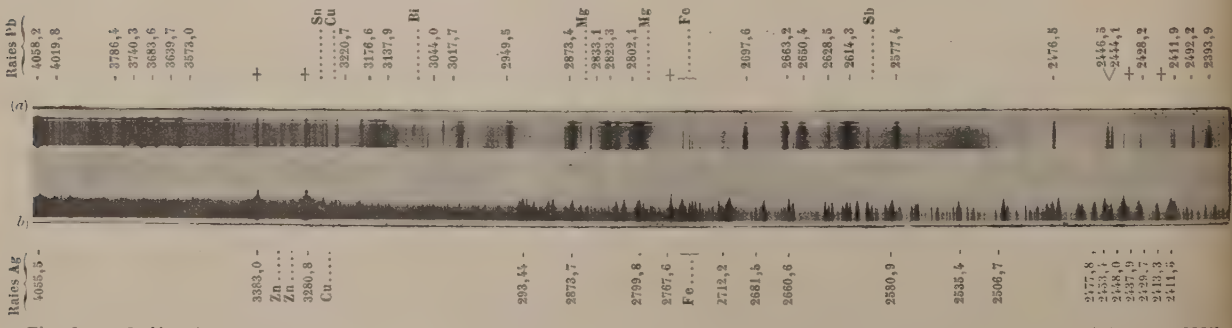


Fig. 3. — *Galène* (*a*) et *Argyrite* (*b*). — Spectrographe à prisme spath calcite. Objectif quartz de F = 40^{cm}. Capacité = 0,013MF.

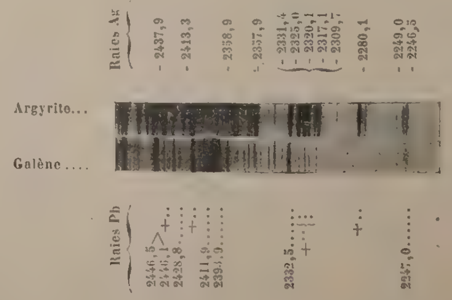


Fig. 4. — *Argyrite* et *galène.* — Spectrographe à prisme quartz (D.G.). Objectif quartz de F = 40^{cm}. Capacité = 0,013 MF.

les raies les plus sensibles de la plupart des métaux j'ai eu recours de préférence à des objectifs simples en quartz, non achromatisés, ce qui nécessite une forte inclinaison de la plaque sur la direction du faisceau lumineux transmis par l'objectif.

Le porte-châssis est toujours mobile dans le plan vertical afin de permettre des poses successives sur la même plaque (voir *fig.* 3). Les clichés spectrogrammes, une fois obtenus, étaient mesurés au moyen d'un dispositif d'emploi plus rapide et beaucoup plus simple que les machines à diviser qu'on affecte généralement à cet usage. Le cliché est appliqué sur une platine en verre portant gravée une division en $\frac{1}{5}$ de millimètre, et mobile par une crémaillère dans le champ de l'objectif à faible grossissement (20 diam.) d'un microscope dont l'oculaire porte une division qui donne le $\frac{1}{10}$ de celle de la platine. On lit ainsi directement le $\frac{1}{50}$ de millimètre et, immédiatement, par l'estime, le $\frac{1}{100}$ de millimètre. On procède rapidement aux mesures en dictant à un assistant les intensités et les lectures d'échelles; on les transforme ensuite en longueurs d'ondes au moyen de courbes.

J'ai choisi ici comme exemple la galène PbS et l'argyrite Ag^2S; la similigravure ne donne malheureusement aucune idée de la finesse des clichés primitifs, agrandis deux fois, mais dont les noirs ont dû être empâtés pour faire apparaître les raies fines qui présentent de l'intérêt. Les groupes de lignes du soufre ayant été désignés seulement par des lettres sur les figures 1 et 2, je donne ici les λ des principales raies : ψ(6320; 6310; 629,0); α(5647,3; 5640,4); β(5473,8; 5454,0; 5433,0; 5429,0); γ(5345,8; 5320,9); δ(5212,8; 5201,2); μ(4552,6; 4525,1; 4483,6; 4464,2); π(4294,6; 4285,1; 4267,2; 4253,8); ρ(4174,9; 4162,9; 4153,3; 4145,3) et dans l'ultra-violet (3933,5; 3924,0; 3921,6) et 3838,0. Les raies de l'argent communes à l'argyrite et à la galène [de Pierrefitte (Hautes-Pyrénées)] sont marquées +, au milieu de celles du plomb; cette galène donne $2^{kg},428$ d'argent à la tonne de plomb. Je ferai connaître ultérieurement les relations entre la présence de ces raies et la richesse en argent des galènes ou des plombs d'œuvre. Les lignes vertes de l'argent 5465,4 et 5209,0 se voient sur le cliché primitif (*fig.* 1) surtout en employant une self-induction [1] qui élimine les raies du soufre; elles sont beaucoup moins sensibles que les ultra-violettes 3383,0 et 3280,8 visibles encore pour 0,004 pour 100 d'argent. Les raies *ultimes* que j'ai fait connaître récemment (*Comptes rendus,* 21 mai 1907) décèlent la présence, dans l'argyrite et dans la galène, du cuivre, de l'étain, du fer (groupe 2753,4 à 2729,9), du calcium et du magnésium; la galène montre encore celle de l'antimoine (*fig.* 3, la raie désignée Sb 2598,2 et

(1) La self-induction favorise l'apparition des raies ultimes des substances présentes en faible quantité (voir *Comptes rendus,* t. CXXXIV, 1902).

d'autres), du bismuth. L'argyrite donne en outre celles du plomb et du zinc qui se décèle toujours, ainsi que le calcium, dans toutes les argyrites et plus spécialement dans celle de Freiberg.

La comparaison d'un nombre assez grand de spectrogrammes de minéraux, la considération des raies ultimes et de celles de sensibilité un peu moindre, me font espérer trouver là une probabilité d'indications quantitatives dans les spectres d'émission, et je me livre maintenant à l'étude de cette question.

Je rappellerai en terminant que le procédé photographique ne donne pas, comme l'observation directe du spectre visible, la connaissance des raies brillantes et simplement passagères, comme, par exemple, les raies bleues du zinc dans la galène; le cliché résulte de la somme totale des émissions lumineuses produites pendant la pose et ne révélera rien sur l'hétérogénéité de la substance étudiée. Les résultats obtenus par les deux procédés ne sont donc pas tout à fait comparables et doivent être employés concurremment.

PHOTOCHIMIE. — *Sur la coagulation des albumines par l'action de la lumière ultra-violette et du radium.* Note de MM. **Georges Dreyer** et **Olav Hanssen**, présentée par M. Lippmann.

Dans un travail antérieur nous avons remarqué que des solutions albumineuses de toxines et d'enzymes, exposées à l'éclairage intense, se troublent par suite de la coagulation d'albumines. Ceci a lieu, à des degrés différents, pour des solutions de ricine, d'abrine, de trypsine, de chymosine, de papayotine.

Pour faire suite à ce travail, nous avons examiné l'action de la lumière sur différentes solutions albumineuses. Elles étaient toutes claires et, en général, incolores. Voici les albumines naturelles examinées : albumine de sérum, albumine d'œuf, globuline cristalline, fibrinogène, sérum de cheval. Les matières albuminoïdes transformées examinées sont : la syntonine et la peptone. Enfin les substances protéiques : la vitelline végétale et la caséine (Hammarsten).

Vu les recherches nombreuses sur l'action du radium sur la lécithine, nous avons aussi examiné l'action de la lumière sur ce corps.

La source de lumière était la lampe de Bang munie d'électrodes de fer ou d'argent réfrigérées d'eau. L'éclairage des liquides s'est fait soit dans des chambres de quartz

horizontales présentant une grande surface libre, soit dans des chambres de quartz dont la surface libre n'est que minimale. Les chambres étaient maintenues à une température constante de 15°-16° C. et à une distance constante de la source de lumière.

En indiquant qu'un corps ne se coagule pas nous entendons dire qu'à l'intensité de lumière et à la qualité de lumière dont nous nous sommes servis, nous n'avons pu constater de coagulation.

Voici les résultats de nos recherches :

1° Tant l'albumine de sérum que l'albumine d'œuf se coagulent sous l'action d'un éclairage intense et prolongé; l'effet se produit le plus facilement dans une solution acide, mais il a lieu aussi, quoique à un degré bien moindre, dans une solution neutre ou alcaline. La globuline se coagule beaucoup plus facilement que les deux autres.

2° Pour le fibrinogène, qui reste clair pendant l'éclairage, la faculté de coagulation en diminue sensiblement, si l'on chauffe après l'éclairage.

3° Le sérum de cheval, qui a une couleur jaune paille prononcée, ne se coagule que faiblement; tandis qu'en opérant l'éclairage après avoir ajouté l'acide acétique jusqu'à la réaction acide faible, on obtient une coagulation très prononcée.

4° La syntonine ne se coagule ni en solution acide ni en solution alcaline.

5° Une solution de peptone limpide reste claire pendant l'éclairage, en prenant une teinte jaune paille, dont nous n'avons pas encore examiné l'origine. Une solution de caséine claire ne se coagule pas non plus et subit le même changement de teinte.

6° De tous les corps que nous avons examinés, c'est la vitelline qui coagule le plus facilement. Il paraît que, par un éclairage continu, elle se précipite quantitativement.

7° Une solution de lécithine jaune se décolore à l'éclairage tout en restant claire. Aucune odeur de triméthylamine ne se laisse constater.

8° La preuve qu'à l'éclairage il s'agit d'une véritable coagulation, non pas d'une simple précipitation, c'est que les substances précipitées donnent les réactions ordinaires des albumines, étant insolubles dans des solutions salines fortes ou faibles ainsi que dans des solutions étendues acides et alcalines.

9° C'est, avant tout, aux rayons ultra-violets et retenus par le verre qu'est due la coagulation produite par la lumière.

10° Si l'on éclaire les substances qui se coagulent à la lumière dans des chambres plates à une grande surface libre, celle-ci se couvrira d'une membrane d'albumine dont l'épaisseur variera suivant la substance. Il faut voir,

sans doute, dans cette membrane, l'expression d'une forte augmentation, due à l'éclairage, de la viscosité de surface qui, suivant les recherches de Ramsden, s'y trouve toujours.

11° L'albumine le plus coagulable à la lumière, la vitelline, se coagule aussi à l'éclairement de radium. Nous n'avons trouvé rien de semblable pour la globuline, le fibrinogène, ni pour des solutions de ricine, de trypsyne, de présure, de coli-agglutine, quoique pour toutes ces substances le pouvoir d'agglutiner le sang et les bactéries et l'action enzymatique s'affaiblissent aussi — plus ou moins suivant les cas, c'est vrai — à l'éclairement de radium.

THERMOCHIMIE. — *Chaleurs de formation des protoxydes alcalins.* Note de M. E. **Rengade**, présentée par M. Lippmann.

Les chaleurs de formation des oxydes anhydres des métaux alcalins se calculent facilement si l'on mesure les effets thermiques relatifs :

1° A l'action du métal alcalin sur un excès d'eau :

$$2M + 2H^2O + aq = 2MOH + H^2 + aq \ldots + Q_1^{Cal};$$

2° A la dissolution dans un excès d'eau du protoxyde anhydre correspondant :

$$M^2O + H^2O + aq = 2MOH + aq \ldots + Q_2^{Cal}.$$

En ajoutant en effet à Q_1 les 69 calories absorbées par une molécule d'eau, décomposée dans la première réaction par le métal alcalin, on obtiendra la quantité de chaleur totale (M^2, O, H^2O, aq.) dégagée par la formation du protoxyde et sa dissolution. La chaleur de formation du protoxyde anhydre (M^2, O) sera donc la différence entre $Q_1 - 69$ et Q_2.

Les valeurs de Q_1 ont été déterminées, pour le sodium et le potassium, d'abord par Thomsen (¹) qui a trouvé respectivement $86^{Cal},9$ et $96^{Cal},2$, puis par R. Joannis (²), à qui des expériences très soignées ont donné les nombres 85,5 et 90,8. Les valeurs correspondantes relatives à la dissolution du rubidium et du cæsium ont été déterminées par Beketoff (³); il a trouvé, comme moyenne d'expériences très concordantes, $96^{Cal},4$ et $103^{Cal},1$.

(¹) Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, t. III, p. 234.

(²) Joannis, *Ann. Chim. Phys.*, 6ᵉ série, t. XII, 1887, p. 376.

(³) Beketoff, *Bull. Acad. Saint-Pétersbourg*, nouvelle série, t. I, 1889, p. 173, et t. III, 1894, p. 541.

Quant aux valeurs de Q_2, elles ont été également déterminées par Beketoff, mais sur des oxydes très impurs [1].

J'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre ces déterminations avec les protoxydes chimiquement purs que je suis récemment parvenu à préparer.

La seule difficulté de l'expérience provient de la violence même de la réaction, qui, si l'on n'y prend pas garde, produit une véritable explosion projetant l'eau hors du calorimètre. On ne peut donc faire tomber directement le protoxyde dans l'eau. Il faut l'enfermer dans une ampoule où l'on fait le vide et que l'on brise sous l'eau, de manière à provoquer une dissolution immédiate au contact d'un excès de liquide. Encore est-il prudent de ne pas employer une trop grande quantité de matière ($0^{mol},01$ au maximum pour 450^{cm^3} d'eau). La réaction est instantanée.

Pour évaluer le poids du protoxyde employé, on pesait préalablement l'ampoule scellée, vide d'air, où il était enfermé; puis, après l'expérience, les débris de l'ampoule recueillis sur un filtre taré. On avait par différence le poids de l'oxyde, en y ajoutant la poussée de l'air sur l'ampoule, dont on évaluait le volume en mesurant sa perte de poids dans l'eau distillée. Comme contrôle on titrait la solution alcaline avec une solution sulfurique $\frac{1}{5}$ normale, en présence d'hélianthine.

Voici les nombres moyens auxquels conduisent ces expériences :

	Na^2O, aq.	K^2O, aq.	Rb^2O, aq.	Cs^2O, aq
(1)	$56^{Cal},5$	$75^{Cal},0$	$83^{Cal},0$	$80^{Cal},6$

On a trouvé, d'autre part :

$Na^2 +$ aq.	$K^2 +$ aq.	$Rb^2 +$ aq.	$Cs^2 +$ aq.
$85^{Cal},2$ (Joan.)	$90^{Cal},0$ (Joan.)	$96^{Cal},4$ (Bek.)	$103^{Cal},1$ (Bek.)

On en déduit pour la réaction (M^2, O, H^2O, aq) :

$154^{Cal},2$	$159^{Cal},8$	$165^{Cal},4$	$172^{Cal},1$

et, par conséquent, comme chaleurs de formation des protoxydes :

(2)	$97^{Cal},7$	$84^{Cal},8$	$82^{Cal},4$	$91^{Cal},5$

Ces nombres suggèrent les réflexions suivantes :

1° Dans la colonne (1), les chaleurs d'hydratation et de dilution des protoxydes anhydres croissent régulièrement du sodium au rubidium. Mais le cæsium donne un nombre sensiblement égal, plutôt un peu plus faible.

2° Dans la colonne (2), la chaleur de formation diminue d'abord beau-

---

(1) Beketoff, *loc. cit.; Bull. Ac. Saint-Pétersbourg,* t. XXXII, 1888, p. 186, et *Mém. Acad. Sc. Saint-Pétersbourg,* t. XXX, n° 2, 1882.

coup du sodium au potassium, puis varie très peu du potassium au rubidium, enfin augmente notablement avec le cæsium. Il n'y a donc pas, comme on aurait pu s'y attendre, variation progressive et toujours dans le même sens de l'énergie d'oxydation quand on s'élève dans la série des métaux alcalins rangés par ordre de poids atomiques croissants.

3° Les différentes combinaisons binaires du sodium sont formées avec un dégagement de chaleur *moindre* que celles correspondantes du potassium. On voit que c'est le contraire qui a lieu avec les protoxydes. Cette différence est d'ailleurs de beaucoup supérieure aux erreurs d'expériences. On peut, du reste, en dire autant pour les chaleurs de formation des oxydes de rubidium et de cæsium, dont la différence, de sens contraire, est de 9^{Cal}. Toutefois, ces derniers nombres sont calculés à l'aide des données de Beketoff sur l'hydratation des métaux correspondants, et ces expériences sont assez délicates. Je me propose de les reprendre dans l'espoir d'élucider définitivement la thermochimie des protoxydes alcalins.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un anhydride mixte de l'acide sulfurique et de l'acide azotique.* Note de MM. **Amé Pictet** et **Georges Karl**, présentée par M. Arm. Gautier.

Nous avons observé que l'anhydride azotique se dissout avec dégagement de chaleur dans l'anhydride sulfurique fraîchement distillé et maintenu en fusion. Ce produit, soumis à la distillation, passe presque entièrement entre 218° et 220°, sous la forme d'un liquide épais qui se prend par refroidissement en une masse cristalline blanche et très dure, fusible à 124°-125°.

On obtient le même corps en dissolvant séparément les deux anhydrides dans le tétrachlorure de carbone et en mélangeant les deux solutions. Il se forme alors un abondant précipité cristallin qui, rapidement filtré et séché, présente les points de fusion et d'ébullition indiqués plus haut.

Le composé en question est extrêmement hygroscopique et fume à l'air. Introduit dans l'eau, il s'y dissout avec un grand dégagement de chaleur, en donnant un mélange des acide sulfurique et azotique. Nous avions d'abord pensé qu'il pouvait constituer l'anhydride mixte, le plus simple des deux acides, soit le *sulfate d'azotyle*, $SO^2\begin{smallmatrix}\diagup ONO^2\\ \diagdown ONO^2\end{smallmatrix}$; mais l'analyse nous a montré que sa composition répond à la formule $(SO^3)^4N^2O^5$. C'est donc un produit d'addition de l'anhydride azotique avec un anhydride sulfurique polymérisé,

et l'on doit probablement le regarder comme le *tétrasulfate d'azotyle* :

$$O\begin{cases} SO^2 - O - SO^2 - O - NO^2 \\ SO^2 - O - SO^2 - O - NO^2. \end{cases}$$

L'analyse a été faite en dissolvant dans l'eau un poids connu de la substance, et en déterminant dans la solution :

1° Le soufre comme $BaSO^4$,
2° L'azote par la méthode de Kjeldahl,
3° L'acidité totale par titrage.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

1°	$0^g,5779$ de substance ont donné		$1^g,2548$ $BaSO^4$
	$0^g,6517$ » »		$1^g,4205$ »
	S : Trouvé	29,77	29,93 pour 100
	S : Calculé pour $S^4N^2O^{17}$		29,91 »
2°	$1^g,0372$ de substance ont donné $0^g,0657$ d'azote, soit..		6,34 »
	Calculé pour $S^4N^2O^{17}$		6,54 »
3°	1^g de substance a exigé pour sa neutralisation		$0^g,9570$ NaOH
	Calculé pour $4H^2SO^4 + 2HNO^3$		$0^g,9354$ »

Notre but principal, en préparant cet anhydride, était d'en étudier l'action sur les substances organiques. Nous espérions trouver en lui un agent de nitration énergique. L'expérience nous a montré qu'il attaque, en effet, avec la plus grande vivacité, la plupart des composés organiques, mais que les produits qui prennent ainsi naissance sont complexes. La nitration est le plus souvent accompagnée d'une sulfonation, et même, lorsqu'on opère à chaud, d'une oxydation ou d'une carbonisation. Nous n'avons, d'autre part, su trouver jusqu'ici aucun liquide qui pût le dissoudre sans être attaqué par lui, et qui pût servir, en le diluant, à m dérer et à régulariser son action. Nous nous bornerons à mentionner les quelques essais suivants :

Lorsqu'on introduit l'anhydride pulvérisé dans le benzène, il se manifeste, déjà à froid, une vive réaction. Après addition d'eau, on trouve dans la couche benzénique une certaine quantité de *nitrobenzène*, tandis que la couche aqueuse renferme de l'*acide benzène-monosulfonique*, que nous avons caractérisé en le transformant en son amide (point de fusion 149°).

Lorsqu'on verse le benzène sur l'anhydride en excès, la réaction est encore plus vive, et l'eau précipite ensuite une substance jaune qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 90° et qui constitue, par conséquent, le *méta-dinitrobenzène*.

On obtient ce même dérivé en faisant agir l'anhydride à froid sur le nitrobenzène.

La naphtaline, l'anthracène, le phénanthrène ne nous ont fourni, en revanche, que des produits goudronneux et incristallisables. La pyridine est aussi attaquée; il ne se forme cependant pas de dérivé nitré, mais probablement un produit d'addition des deux substances.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons du nickel et du cobalt avec le bore.* Note de M. **Binet du Jassonneix**, présentée par M. Ditte.

La combinaison du bore avec le nickel et le cobalt donne facilement au four électrique les composés Ni Bo et Co Bo, préparés et décrits par H. Moissan [1]. Il est possible d'obtenir, de même que pour le fer [2], des combinaisons définies contenant moins de bore.

En chauffant entre 1100° et 1200°, dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, des mélanges agglomérés de métal et de bore, on prépare des fontes qui, par leurs propriétés et leur structure, rappellent les produits analogues obtenus avec le fer.

Les fontes de cobalt, qui contiennent environ 5 pour 100 de bore, sont constituées par une agglomération de petits cristaux prismatiques très allongés, visibles dans la cassure et parfois à la surface des lingots. Ces fontes ne sont attaquées que très lentement par l'acide chlorhydrique, à chaud; leur structure cristalline est alors mise en évidence, et, après désagrégation, elles laissent un résidu, encore plus difficilement attaquable, formé par le composé défini Co^2Bo, qui contient 8,5 pour 100 de bore. Ce borure se présente en petites aiguilles brillantes, d'une couleur gris d'acier, dont la densité est de 7,9 à 20°. Il est attaqué vivement par l'acide azotique et s'oxyde faiblement sous l'action de l'air humide. Le dosage du bore dans ce composé, ainsi que dans les fontes borées de cobalt, a été fait par la méthode indiquée pour les produits analogues obtenus avec le fer.

Les fontes de nickel dont la teneur en bore est voisine de 5 pour 100 ne laissent pas apercevoir de cristaux dans leur masse, à l'œil nu; mais leur structure cristalline est révélée par l'examen métallographique d'une surface polie. Elles sont attaquées très lentement à chaud par l'acide chlorhydrique, mais elles ne se désagrègent pas et le borure défini cristallisé qu'elles contiennent paraît se dissoudre en même temps que le reste de la fonte; la séparation de ce composé a pu être faite par une attaque électrolytique dans une solution de chlorure de nickel : l'anode formée d'un lingot de fonte se désagrège ainsi rapidement et il s'en sépare une poudre métallique formée de petits cristaux aciculaires très fins, d'une couleur légèrement jaunâtre, qu'un traitement peu prolongé par l'acide chlorhydrique concentré achève de purifier. Ce composé, dont la

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 424.

(2) Binet du Jassonneix, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 121.

densité est de 8,0 à 20°, est attaqué vivement par l'acide azotique et s'oxyde légèrement à la longue dans l'air humide. Sa composition, déterminée par la méthode indiquée plus haut, répond à la formule Ni^2Bo (8,5 pour 100 de bore).

Les fontes borées de nickel et de cobalt dont la teneur en bore dépasse 20 pour 100, sont plus fusibles que les fontes analogues obtenues avec le fer. Elles s'obtiennent plus facilement au four électrique avec des courants moins intenses; préparées dans des creusets de magnésie, elles ne dissolvent qu'une très faible quantité de borure de carbone, formé par l'action des gaz carbonés du four à arc sur le bore en excès. Il n'a pas été possible de préparer des fontes contenant plus de 27 pour 100 de bore, et les composés $CoBo^2$ et $NiBo^2$ qui en contiennent respectivement 27,1 et 27,2 pour 100, constituent, dans les conditions de ces expériences, les limites supérieures de la combinaison du bore avec le cobalt et le nickel.

En résumé, le bore donne avec le nickel et le cobalt, en outre des composés NiBo et CoBo décrits par H. Moissan, les composés Ni^2Bo et Co^2Bo, $NiBo^2$ et $CoBo^2$, ces derniers représentant la limite supérieure de la combinaison directe des éléments.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau siliciure de platine.* Note de MM. **P. Lebeau** et **A. Novitzky**, présentée par M. Ditte.

Le silicium s'unit facilement au platine pour donner des fontes siliceuses beaucoup plus fusibles que le métal. Plusieurs savants ont cherché à déterminer la nature des composés définis qui prennent naissance dans cette union directe du platine et du silicium. Winkler (1) en chauffant au rouge blanc, sous une couche de cryolithe, du platine avec un grand excès de silicium, obtint une masse dont la cassure grise était nettement cristalline et qu'il considéra comme répondant à la formule $Si^{12}Pt$. Plus tard, Guyard (2), en soumettant à la température du rouge vif des poids égaux de platine et de silicium ou de deux parties de platine pour une de silicium, prépara un siliciure entièrement soluble dans l'eau régale renfermant 9,5 pour 100 de silicium et dont la formule serait comprise entre Si^2Pt^3 et Si^3Pt^4.

M. Colson (3) en étudiant la siliciuration du platine en présence d'un mélange de noir de fumée et de silice a signalé les deux siliciures $SiPt^2$ et Si^2Pt^3. Enfin, plus récemment, M. Vigouroux (4) a reproduit le sili-

(1) Winkler, *Journal fur prakt. Chem.*, t. XCI, 1864, p. 203.
(2) Guyard, *Bull. de la Soc. chim.*, 2e série, t. XXV, 1876, p. 510.
(3) Colson, *Comptes rendus*, t. XCIV, 1882, p. 26.
(4) Vigouroux, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XII, 1897, p. 188.

ciure $SiPt^2$ en chauffant au four électrique du platine avec 10 pour 100 de son poids de silicium et il considère ce composé comme le plus riche en silicium qui puisse exister. En présence de ces données en apparence contradictoires nous avons repris l'étude de l'action du silicium sur le platine dans le but de fixer la limite de siliciuration.

Un mélange de silicium très divisé et de mousse de platine comprimé en pastilles est placé dans un creuset de charbon brasqué dans un creuset de porcelaine. L'ensemble est disposé dans un four Forquignon et Leclerc. Dès que la température atteint le rouge vif, la combinaison du silicium et du platine s'effectue avec un dégagement de chaleur qui produit une augmentation visible de l'incandescence et qui entraîne la fusion de la masse. Après une demi-heure de chauffe on a obtenu un culot bien fondu ayant l'aspect du silicium. L'examen d'une surface polie a permis de reconnaître l'existence de deux milieux très homogènes. L'un, nettement cristallisé attaquable par la potasse étendue, n'est autre que le silicium. L'autre, attaquable seulement par l'eau régale, a été moulé en quelque sorte entre les cristaux de silicium.

Sous l'action d'une solution étendue de potasse on parvient facilement à isoler le deuxième constituant qui, analysé, donne les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Théorie pour SiPt.
Silicium	12,76	12,51	12,59	12,70
Platine	87,14	»	87,19	87,30

Une deuxième expérience a été faite dans des conditions différentes. Le mélange de platine et de silicium à parties égales était chauffé au moyen d'un four électrique à résistance. On chauffait 5 minutes environ, le courant ayant une intensité de 250 ampères.

Une surface polie du culot ainsi produit avait le même aspect que précédemment. Le silicium isolé par l'action de la potasse possédait une composition identique

	I.	II.
Silicium	12,68	12,74
Platine	86,42	»

Dans ces conditions expérimentales la limite de siliciuration du platine ne correspond pas à $SiPt^2$, mais à un siliciure défini non encore décrit de formule SiPt.

Le siliciure de platine ainsi préparé est formé de fragments présentant parfois des facettes planes, mais sans forme cristalline caractéristique. Ce produit, plus fusible que le silicium, se solidifie entre les cristaux de ce dernier. Pour obtenir ce composé à l'état cristallin nous avons dû faire intervenir des dissolvants possédant des points de

fusion moins élevés. Nous avons essayé dans ce but le siliciure de cuivre, le plomb, l'étain, l'aluminium et l'argent. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec ce dernier métal. On chauffe au four électrique à résistance 10g d'argent, 10g de silicium, 2g de platine.

Le culot fondu est ensuite soumis à des traitements alternés à la lessive de soude étendue et à l'acide azotique.

Le siliciure de platine obtenu par cristallisation dans l'argent se présente sous l'aspect de cristaux prismatiques très fins formant parfois un véritable feutrage. Sa densité à 15° est 11,63. Il fond beaucoup plus facilement que le platine. Son point de fusion est voisin de 1100°.

L'acide azotique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont sans action sur ce composé. Il en est de même de l'acide fluorhydrique.

L'eau régale le dissout complètement. L'acide chlorhydrique bromé l'attaque lentement à froid et assez rapidement à chaud.

La potasse ou la soude en fusion, le bioxyde de sodium, les carbonates et les azotates alcalins réagissent violemment et parfois avec incandescence sur le siliciure de platine.

En chauffant ce siliciure avec de l'étain sans ajouter de silicium, ce siliciure se dissout et tend à se dissocier en donnant un mélange de cristaux prismatiques et de lamelles, et du silicium libre. Le résidu lavé à la potasse renfermait 7,4 pour 100 de silicium. $SiPt^2$ exigerait 6,78 pour 100 de silicium.

En résumé, le silicium et le platine donnent par union directe un siliciure correspondant à la formule SiPt. Ce composé, qui peut être obtenu cristallisé, a des propriétés chimiques assez voisines de celles du platine; toutefois il s'attaque plus facilement par les oxydants.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un mode général de préparation des bromures métalliques anhydres, à partir des oxydes.* Note de M. F. **Bourion**, présentée par M. A. Haller.

C'est sous forme d'oxydes, que l'on obtient le plus facilement, à l'état de pureté, la plupart des éléments très électro-positifs.

La méthode générale de préparation des bromures anhydres, qui consiste à traiter par le brome le mélange des oxydes avec le charbon, est d'un emploi très incommode et ne s'applique en outre qu'à la préparation des bromures volatils. Il était donc intéressant de chercher une méthode nouvelle; celle que je propose permet de préparer les bromures fixes, et à basse température.

J'ai d'abord essayé de faire réagir, sur les oxydes chauffés à des températures variables, le bromure de soufre ou le bromure de phosphore, composés

qui renferment, à côté du brome nécessaire à la formation du bromure, un élément réducteur, soufre ou phosphore, susceptible de se combiner à l'oxygène de l'oxyde.

Les oxydes de *thorium*, de *zirconium*, d'*aluminium*, de *fer*, de *titane*, soumis à l'action de ces bromures métalloïdiques ou à celle de leur mélange avec la vapeur de brome, sont restés inaltérés ou ont donné lieu à des transformations si incomplètes, qu'elles ne peuvent, en aucun cas, constituer un mode de préparation.

J'ai obtenu de bons résultats par l'action simultanée du gaz bromhydrique et du chlorure de soufre S^2Cl^2, sur les oxydes chauffés à des températures convenables. Lorsque le chlorure de soufre en excès arrive au contact du gaz bromhydrique, il est partiellement transformé en bromure de soufre rouge foncé. Le chlorure de soufre qui n'a pas réagi transforme ensuite en chlorure l'oxyde métallique chauffé. En interrompant ensuite l'arrivée du chlorure de soufre, le gaz bromhydrique produit ultérieurement la transformation intégrale (¹) en bromure. Tous les bromures métalliques étudiés dans ce travail ont d'abord été préparés de cette façon.

Mais cette méthode, qu'il convient d'employer avec des oxydes difficilement réductibles, comme la *thorine* ThO^2, peut être avantageusement modifiée, avec des oxydes plus faciles à réduire, comme ceux de *nickel* et de *cobalt*. J'ai constaté, en effet, qu'à une température inférieure au rouge, le gaz bromhydrique seul les transforme en bromures anhydres; il en est de même des oxydes du groupe des terres rares. Toutefois, on améliore la préparation en faisant arriver de petites quantités de chlorure de soufre, en même temps que le gaz bromhydrique. Le chlorure de soufre, totalement transformé en bromure, dilue l'acide et permet une transformation intégrale de l'oxyde en bromure, même lorsque le courant de gaz bromhydrique est rapide; car le gaz bromhydrique passant seul et rapidement, sur l'oxyde chauffé, donne une transformation incomplète par suite de l'empâtement de la masse (²). En outre, le bromure de soufre réagit sur la vapeur d'eau formée, en régénérant du gaz bromhydrique, et permet ainsi une meilleure utilisation de ce dernier; la vitesse de transformation est augmentée, ainsi que j'ai observé le fait, dans la préparation du bromure de *samarium*. Au lieu de distiller le chlorure de soufre S^2Cl^2, à sa température d'ébullition

(¹) Les bromures que j'ai préparés ainsi renferment au plus $\frac{1}{200}$ de leur poids d'oxyde non transformé.

(²) L'oxyde de néodyme a donné lieu, dans ces conditions, à une incandescence avec production d'un oxybromure dont je poursuis l'étude.

(135°-136°), il faut chauffer ce réactif de telle sorte que la température de la vapeur qu'il dégage soit comprise entre 60° et 90°. Dans ces conditions seulement, les bromures sont rigoureusement exempts de chlorures.

Le gaz bromhydrique, pur et sec, ne doit pas barboter dans le chlorure de soufre liquide, qu'il transformerait rapidement en bromure.

Toutes ces transformations ont pu être faites dans des tubes en verre d'Iéna, à une température ne dépassant pas le rouge et souvent inférieure.

Tétrabromure de thorium. — Si l'on distille sur de la thorine, dans un courant lent de gaz bromhydrique, le chlorure de soufre à 135°, et qu'on fasse passer ensuite le gaz bromhydrique seul, on obtient le *tétrabromure de thorium* $ThBr^4$, formant une masse blanche cristalline. Si le chlorure de soufre ne passe qu'à 125° dans un courant de gaz bromhydrique, on obtient l'*oxybromure de thorium* $ThOBr^2$, sous forme d'une masse blanche amorphe et friable, se dissolvant totalement dans l'eau, avec un léger sifflement.

Le *sesquioxyde de chrome* Cr^2O^3 a donné le *bromure* $CrBr^3$ dans les mêmes conditions que celles où l'on obtient le tétrabromure avec la thorine. Il se présente en écailles cristallines noires, presque entièrement solubles dans l'eau à l'ébullition.

Les oxydes de *nickel* NiO, de *cobalt* CoO, ont donné le *bromure de nickel* $NiBr^2$ jaune saumon et le bromure de *cobalt* $CoBr^2$ vert, tous deux magnifiquement cristallisés.

Quant aux oxydes du groupe *des terres rares,* ils ont tous donné des bromures du type MBr^3, quel que soit le degré d'oxydation de l'oxyde employé. Les bromures de *néodyme,* de *praséodyme,* de *samarium* et de *cérium* étaient fondus dans les conditions de leur formation ; les autres ne l'étaient pas, dans les mêmes conditions.

Les bromures fondus se dissolvent lentement dans l'eau; les bromures non fondus s'y dissolvent avec sifflement. Tous donnent une solution sans action sur le méthylorange, et font virer au rouge vineux le tournesol sensible, exactement comme les chlorures du même groupe.

L'*oxyde de néodyme* Nd^2O^3 violet a donné le *bromure violet* $NdBr^3$.

L'*oxyde de praséodyme noir* Pr^4O^7 a donné le *bromure vert* $PrBr^3$.

L'*oxyde de samarium* Sm^2O^3, blanc jaunâtre, a donné le *bromure* $SmBr^3$, jaune un peu plus clair que le chlorure correspondant.

L'*oxyde de cérium* CeO^2, blanc jaunâtre, a donné le *bromure* $CeBr^3$.

Les oxydes de *lanthane* La^2O^3, de *dysprosium* Dy^2O^3, de *gadolinium* Gd^2O^3, d'*ytterbium* Yt^2O^3, de *terbium* Tb^4O^7, ont donné des bromures blancs du type MBr^3.

En résumé, l'emploi simultané du chlorure de soufre S^2Cl^2 et du gaz bromhydrique fournit un moyen commode de préparation des bromures fixes anhydres, à partir de leurs oyxdes. Il m'a conduit à la préparation des bromures connus de *thorium* $ThBr^4$, de *chrome* $CrBr^3$, de *nickel* $NiBr^2$, de *cobalt* $CoBr^2$, de *néodyme* $NdBr^3$ et de *cérium* $CeBr^3$; à celle d'un *oxybromure de thorium* $ThOBr^2$, des bromures de *lanthane* $LaBr^3$, de *sama-*

rium SmB³, de *praséodyme* $PrBr^3$, de *gadolinium* $GdBr^3$, de *dysprosium* $DyBr^3$, d'*ytterbium* $YtBr^3$ et de *terbium* $TbBr^3$, obtenus pour la première fois.

J'étudie l'action de ces mélanges gazeux sur les oxydes susceptibles de donner des produits volatils.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les alliages de nickel et d'étain.* Note de M. **Em. Vigouroux**, présentée par M. A. Haller.

Nous avons déjà [1] publié un certain nombre de résultats nouveaux acquis dans nos recherches relatives à l'action réciproque du nickel et de l'étain. Le présent exposé résume ce qui a été constaté sur ces mêmes alliages lorsqu'ils comportent des teneurs comprises entre 40 et 57 pour 100 du dernier métal.

Les opérations s'effectuent toujours en chauffant les deux corps purs dans des nacelles en magnésie placées à l'intérieur de tubes en porcelaine parcourus par de l'hydrogène pur et sec et portés dans des fours à gaz jusqu'au voisinage de leur point de ramollissement.

Un *premier essai* a fourni un culot renfermant :

Nickel	53,76	pour 100
Etain	45,34	»
Total	99,10	»

Ce culot, bien fondu, présente des reflets légèrement bronzés dus vraisemblablement à la présence du composé déjà décrit Ni^3Sn. A l'aide d'une solution renfermant 25 pour 100 d'acide chlorhydrique pur commercial, après l'avoir broyé au mortier d'Abich, on attaque ce corps assez aisément : l'action est vive en commençant et, dans la liqueur, il passe avec de l'étain une grande quantité de nickel. Le résidu ainsi abandonné, après nouvelle pulvérisation, est encore repris par la solution chlorhydrique à 25 pour 100 à l'état bouillant. L'analyse de la substance non attaquée révèle les chiffres suivants :

	I.		II.	
Nickel	52,15	pour 100	53,05	pour 100
Étain	48,77	»	47,89	»
Total	100,92		100,94	

---

[1] E. Vigouroux, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 18 mars 1907, p. 639; même Tome, 2 avril 1907, p. 712; même Tome, 17 juin 1907, p. 1351.

Enfin, trois nouvelles attaques successives, opérées dans les mêmes conditions et avec de l'acide chlorhydrique au même degré de concentration, fournissent respectivement les chiffres I après la première, II après la deuxième, III après la troisième :

	I.	II.	III.
Nickel pour 100.....	45,80	44,30	42,73
Étain »	55,68	55,70 (différence)	57,20
Total.....	101,48	100,00	99,93

Cette dernière effectuée, il ne restait plus qu'un résidu de 0g,195 sur environ 8g de matière première mise en attaque.

Un *deuxième essai*, préparé comme précédemment, avec de l'étain grenaillé et du nickel en poudre versé dans les interstices, donne, comme résultat, un corps titrant :

Nickel....................	47,96 pour 100
Étain.....................	52,71 »
Total.........	100,67

Ce lingot est sonore, cassant, très dur, difficilement rayé par l'acier, se brise en tombant sur le ciment et ne présente pas de cristaux facilement discernables; sa nuance est très légèrement bronzée, peut-être encore en raison de la présence de Ni^3Si.

Les traitements à l'acide azotique ne modifient pas sensiblement sa composition. Sous l'action de l'acide chlorhydrique commercial en solution aqueuse en renfermant 5 pour 100, le résidu obtenu, après une première attaque, amène les résultats fournis par I; après une seconde, très prolongée de façon qu'il ne reste que très peu de matière, ceux exprimés par II :

	I.	II.
Nickel pour 100........................	44,78	42,55
Étain »	56,00	57,28
	100,78	99,83

Un *troisième essai* est également tenté, toujours dans les mêmes conditions, avec des proportions telles de nickel et d'étain que le culot fondu renferme environ 56 pour 100 de ce dernier.

L'alliage obtenu présente une cassure métallique, brillante, grenue et privée du reflet bronzé remarqué dans les deux premiers échantillons. Il est très fragile, susceptible de s'effriter un peu entre les doigts et de tomber en poussière si l'on fait agir le mortier d'Abich. Une attaque effectuée à l'aide d'une solution aqueuse renfermant 25 pour 100 d'acide chlorhydrique du commerce, attaque qui se manifeste assez vive, abandonne une substance résiduelle également très faible dont la constitution est encore très voisine de celle des corps isolés précédemment.

Bref, pour ces teneurs en étain comprises entre 40 et 50 pour 100, les bronzes à base de nickel nous ont finalement abandonné, par des traite-

ments appropriés, des corps de composition identique répondant assez exactement à la formule Ni^3Sn^2 qui exige, en proportions centésimales : nickel 42,35; étain 57,65. Nous nous proposons de vérifier, par des essais physiques, si cette formule répond réellement à celle d'un composé défini.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de l'étincelle électrique sur le mélange azote-oxygène aux basses températures.* Note de MM. **E. Briner** et **E. Durand**, présentée par M. G. Lemoine.

Dans une Note antérieure ([1]), on trouvera décrit un dispositif chaud-froid, basé sur l'emploi des basses températures et destiné à l'étude de la formation de l'ammoniaque à partir de ses éléments. Ce dispositif permet de mettre en évidence d'une façon commode l'action synthétique de l'étincelle électrique, toutes les fois que le corps produit a un point d'ébullition notablement supérieur à ceux de ses constituants; dans ce cas, il se condensera au fur et à mesure de sa formation, sur les parois refroidies du tube-laboratoire et échappera ainsi à l'action destructrice de l'étincelle.

Nous avons appliqué ce dispositif à l'étude du mélange azote-oxygène qui satisfait à cette condition. Comme dans le travail précité, auquel nous renvoyons pour les détails de mesures et de calculs, les quantités d'azote fixées se déduisent des dénivellations manométriques et sont rapportées à l'énergie électrique consommée.

Nos recherches ont porté sur les trois mélanges :

$$4N^2 + O^2 \text{ (air)}, \qquad N^2 + O^2, \qquad N^2 + 2O^2.$$

Les deux derniers mélanges ont été préparés en ajoutant de l'oxygène à l'air. Nous avons tout d'abord étudié sur l'air les concentrations limites atteintes par le peroxyde NO^2 formé; le tube-laboratoire était successivement maintenu à la température ordinaire, à la température du mélange acide carbonique solide-éther (environ $-80°$) et à la température de l'air liquide (environ $-190°$). Les concentrations limites observées à ces trois températures sont : 5 à 6 pour 100, 12 à 15 pour 100, 20 pour 100; cette dernière concentration correspond à une fixation presque totale de l'oxygène.

Pour déterminer l'influence de la composition du mélange et de la pression sur le rendement, les expériences ont été effectuées seulement à la température de l'air liquide. Les dénivellations du manomètre ont été relevées alors que le tube-laboratoire restait plongé dans l'air liquide; de cette façon, on évite toute correction concernant les proportions difficiles à déterminer, relatives aux composés N^2O^4 et NO^2 formés, et l'on

(1) Briner et Mettler, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 694.

préserve en même temps le mercure du manomètre de toute attaque par les oxydes d'azote. Dans ces conditions, le peroxyde d'azote, qui se dépose sous forme d'un solide blanc, n'a pas de tension de vapeur appréciable et la teneur x (en pour 100) du mélange calculée en NO^2, est donnée par la relation :

$$x = \frac{200}{3}\left(1 - \frac{p'}{p}\right),$$

où p et p' sont respectivement les pressions initiale et finale du mélange.

Le corps qui se condense au cours de l'opération est presque exclusivement du peroxyde d'azote, car, si l'on part d'un mélange répondant exactement à la formule $N^2 + 2O^2$, on arrive, après un certain temps, à produire le vide dans le tube-laboratoire. Cependant, dans les régions les plus rapprochées des électrodes, nous avons remarqué, quel que soit le mélange gazeux employé, une tache bleu foncé qui se résout en une gouttelette bleue lorsqu'on laisse le tube-laboratoire revenir à la température ordinaire. La proportion de ce corps bleu, qui ne peut être que de l'oxyde N^2O^3, est certainement extrêmement faible, car, en immergeant de nouveau le tube dans l'air liquide, les produits condensés sont à peine teintés en bleu et la pression reprend à peu de chose près sa valeur primitive.

Dans nos expériences, la fixation de l'azote aurait donc lieu, conformément au processus généralement admis, de la manière suivante : dans les régions très chaudes, formation de NO, seul oxyde d'azote stable aux températures élevées; dans les régions plus froides, oxydation de ce corps en N^2O^3, puis en $NO^2(N^2O^4)$, qui se condense sur les parois de l'appareil; le corps bleu représentant une fraction minime de N^2O^3 ayant échappé à l'oxydation ultérieure.

Voici les rendements obtenus en opérant sur les trois mélanges dans des conditions absolument identiques :

Composition des mélanges.	$4N^2+O^2$.	N^2+O^2.	N^2+2O^2.
Rendement en gramme de NO^2 par kilowatt-heure....	0,55	0,77	0,50

Le rendement le plus avantageux correspond au mélange $N^2 + O^2$, ce qui est d'accord avec les prévisions théoriques déjà plusieurs fois vérifiées et d'après lesquelles l'azote est fixé tout d'abord à l'état de NO.

Dans une seconde série d'expériences effectuées avec un autre tube-laboratoire sur le mélange $(N^2 + 2O^2)$, nous avons déterminé les rende-

ments à différentes pressions : de la pression de 460^{mm} à la pression de 217^{mm}, le rendement oscille entre $0^{g},8$ et $0^{g},6$ de NO^2 par kilowatt-heure; aux faibles pressions, comme pour la formation de l'ammoniaque, le rendement s'élève notablement entre les pressions de 145^{mm} à 4^{mm}; il atteint alors une valeur moyenne de $1^{g},43$.

En comparant les quantités d'azote fixées dans des conditions identiques, à l'état de NO^2 et à l'état de NH^3 dans les expériences citées plus haut, on constate que la fixation de l'azote à l'état d'oxyde donne de meilleurs rendements. Cela tient sans doute à ce que l'ammoniaque est moins stable aux températures élevées que l'oxyde d'azote; néanmoins, il semble naturel d'attribuer une commune origine à ces deux modes de fixation de l'azote, soit : dissociation des molécules N^2, O^2, H^2 en leurs atomes et recombinaison à l'état de NO ou de NH^3; l'oxyde NO échappant mieux à la destruction que le gaz NH^3. Il serait difficile d'expliquer autrement la genèse, dans les mêmes conditions, d'un composé exothermique tel que NH^3 et d'un composé endothermique tel que NO.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Discontinuités observées dans les conductibilités moléculaires des sulfates chromiques dissous.* Note de M. **Albert Colson**, présentée par M. G. Lemoine.

Par ses nombreuses formes isomériques, le sulfate chromique se prête à des comparaisons qui prolongent le champ de la physico-chimie. J'ai déjà montré [1] que l'abaissement cryoscopique des solutions chromiques n'est pas en rapport avec le degré d'ionisation; je vais établir, par la comparaison des conductibilités électriques moléculaires, que ces solutions éprouvent d'importantes modifications sous l'influence de la dilution.

I. Les dissolutions que j'ai étudiées ont été faites à 0°, et elles ont été diluées avec de l'eau distillée refroidie par de la glace, de façon à éviter tout réchauffement. A l'origine, elles renfermaient toutes environ $\frac{1}{10}Cr^2(SO^4)^3$ par litre, exactement 40^{g}. La première, A, contenait le sulfate violet ordinaire; la deuxième, B, était constituée par le sulfate vert obtenu en chauffant à 90° le sulfate violet solide. L'appareil employé était celui de MM. Dongier et Lesage, muni d'un monotéléphone Mercadier. Voici les

(1) *Comptes rendus*, mars 1907.

conductibilités moléculaires observées et exprimées avec les unités qui ont servi à M. Kohlrausch :

	A		B		
		après réchauffement		après réchauffement	
Dilutions.	à 0°.	3 jours.	à 0°.	3 jours.	15 jours.
40g par litre...	81	»	103	»	»
4 » ...	141	(146)	135	(163)	»
0,4 » ...	176	(270)	169	(210)	[240]
0,04 » ...	460	(475)	178	»	[405]
0,004 » ...	»	(910)	453	»	»

Dans l'hypothèse d'Arrhénius, le passage du courant dans une solution saline est dû au transport des masses électriques par les ions libres positifs et négatifs. De sorte que l'accroissement de la conductibilité moléculaire tient à deux causes : soit à une élévation du degré de dissociation (du nombre des molécules dissociées en ions), soit à une segmentation des ions primitivement mis en liberté. Ces deux causes d'augmentation apparaissent successivement dans le cas du sel vert B. En effet, par la dilution, la conductibilité moléculaire atteint comme d'habitude une valeur limite (ici 170-178) correspondant à la dissociation en ions de toutes les molécules initiales; puis, sous l'influence d'une dilution plus grande, ces ions primitifs se segmentent et portent brusquement la conductibilité de 178 à 453. Un saut analogue apparaît sur le sel A.

Ces deux effets se superposent par suite d'un réchauffement, surtout quand il est prolongé, et ils donnent l'illusion d'une action continue; c'est ce que dénotent les nombres inscrits entre parenthèses dans le Tableau ci-dessus. Ils ont été déterminés à la température de la glace fondante après un réchauffement de plusieurs jours à une température ambiante d'environ 20°. Dans tous les cas, la dislocation moléculaire de ces sulfates dissous augmente avec la dilution, plus encore avec la température, et elle persiste à froid.

II. Les sels verts préparés à froid par l'action du gaz sulfureux sur l'anhydride chromique CrO^3 dissous, donnent des résultats semblables. Voici les nombres observés sur un composé C qui avait rigoureusement la composition d'un sulfate bidissimulé, et dont la dilution a été constamment faite avec de l'eau à 0°. Parallèlement sont inscrites, sous la lettre C′, les conductibilités moléculaires relatives au même sel réchauffé pendant 3 jours

à 20°, puis ramené à 0° en vue des mesures :

	Conductibilités	
Dilutions par litre.	du sel C.	du sel C'.
80	52	65
8	90	122
0,8	123	244
0,08	166	413
0,008	366	»

Ici encore la dislocation moléculaire, accusée par une ionisation croissante, augmente avec la dilution et avec la température, et elle persiste à froid. De sorte que tous les sulfates chromiques subissent une désagrégation analogue en dissolutions étendues.

III. L'existence de ces phénomènes ne dépend pas de l'hypothèse des ions. Quant à leur nature, elle paraît être liée à l'hydrolyse. En effet, toutes choses égales, l'acide sulfurique étendu est beaucoup plus conducteur que les sulfates métalliques ([1]), par conséquent une augmentation de la conductibilité moléculaire est nettement explicable par une mise en liberté d'acide répondant à une réaction telle que

$$2\,Cr^2(SO^4)^3 + H^2O = SO^4H^2 + Cr^4O(SO^4)^5.$$

De fait, cette première phase répond assez bien au dosage acidimétrique opéré sur une dissolution chromique à $\frac{1}{1000}$ de molécule par litre ; et, comme, d'après mes mesures, l'acidité paraît s'accroître avec la dilution, on conçoit que d'autres hydrolyses succèdent à la première, par exemple :

$$Cr^4O(SO^4)^5 + 2\,H^2O = SO^4H^2 + 2\,Cr^2(SO^4)^2(OH)^2,$$

ou qu'elles se superposent à celle-ci.

L'acidimétrie précise donc la dislocation en ions; toutefois elle n'a pas la sensibilité des méthodes électrophysiques inaugurées par M. Kohlrausch et par M. Bouty.

([1]) D'après Kohlrausch la conductibilité pour 1^{mol} par litre est 183 pour SO^4H^2, 21 pour SO^4Mg, 20 pour SO^4Zn, etc.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le pouvoir rotatoire des protéines extraites des farines de céréales par l'alcool aqueux.* Note de MM. **Lindet** et **L. Ammann**, présentée par M. Th. Schlœsing fils.

L'étude des propriétés et de la composition chimique des protéines solubles dans l'alcool aqueux, que renferment les farines de céréales, a été faite : pour le froment, par Fleurent, par Osborne et ses collaborateurs Woorhees et Harris; pour le seigle et pour l'orge, par Osborne; et pour le maïs, par Donard et Labbé. Mais ces savants ont laissé de côté l'étude méthodique des pouvoirs rotatoires de ces protéines, c'est-à-dire le procédé qui permet, avec le plus de garanties, de les distinguer les unes des autres. Nos recherches ont porté sur les protéines, solubles dans l'alcool, du froment, du seigle, de l'orge et du maïs; l'avoine et le riz n'en renferment que des quantités insignifiantes.

Nos échantillons ont été préparés en traitant la farine par de l'alcool à 70 pour 100, et en précipitant la solution par l'eau ou l'eau salée. La protéine était ensuite redissoute; toutes nos observations polarimétriques ont été faites en présence de l'alcool à 70 pour 100; nous avons constaté en effet que, au-dessus de cette teneur, le pouvoir rotatoire diminue avec la concentration de l'alcool. Le poids de protéine qui entre dans le calcul du pouvoir rotatoire a été, pour des raisons qui trouveront place dans le Mémoire, déduit du dosage d'azote, et le chiffre trouvé a été multiplié par 5,66 pour le froment et le seigle, par 5,80 pour l'orge, et par 6,25 pour le maïs, coefficients qui résultent de la teneur en azote, telle qu'elle a été donnée par les auteurs précités. Nous nous sommes assurés que la rotation est proportionnelle à la quantité de protéine dissoute dans la liqueur.

Froment. — Le pouvoir rotatoire de la gliadine du froment a été déjà déterminé par Kjeldahl et confirmé par Osborne et Harris ($\alpha_D = -92°$). Nous avons constaté, sur une vingtaine d'échantillons, que ce chiffre est rarement atteint et que le pouvoir rotatoire de la gliadine, dissoute dans l'alcool à 70 pour 100, oscille entre $-81°,6$ et $-92°,7$ sans que l'on puisse expliquer ces oscillations, soit par la nature de la farine, blanche ou bise, tendre ou dure, soit par le procédé employé pour extraire la gliadine.

Cette observation enlève toute valeur aux procédés qui ont été proposés pour doser la gliadine au moyen du polarimètre.

Les variations du pouvoir rotatoire de la gliadine brute concordent avec l'hypothèse

d'un mélange de gliadines, dont les propriétés seraient analogues, et les courbes de solubilité dans l'alcool étendu très rapprochées.

C'est dans l'alcool à 70 pour 100 que les gliadines offrent leur maximum de solubilité, et nous avons pu, en recourant à la précipitation fractionnée d'une solution de cette teneur, soit par l'alcool en excès, soit par l'eau, dédoubler la gliadine en deux gliadines, ($\alpha_D = -81°,6$ et $-95°,0$). Le procédé qui nous a le mieux réussi a consisté à ajouter à la solution une quantité d'eau telle que son titre alcoolique tombe de 70 à 40 pour 100; la première de ces gliadines est totalement insoluble dans l'alcool à 40 pour 100, tandis que la seconde reste en solution, et peut être précipitée par un excès d'eau. Nous avons également obtenu cette dernière gliadine en traitant directement la farine par de l'alcool à 50 pour 100, et en précipitant la solution par l'eau salée.

Le pouvoir rotatoire de la gliadine peut être pris en solution acide ou alcaline; mais par suite de la formation d'acido- ou d'alcali-protéines, les déterminations manquent de précision.

Seigle et Orge. — Osborne a considéré que la protéine du seigle est identique, et la protéine de l'orge, analogue à la gliadine du froment; cette dernière seule en diffère par sa composition élémentaire.

La protéine brute du seigle, soluble dans l'alcool à 70 pour 100, nous a fourni des pouvoirs rotatoires variant de $-107°,6$ à $-112°,2$. Là encore, le pouvoir rotatoire représente une moyenne, et il est facile, en ajoutant de l'alcool fort, de façon que la solution renferme 80 pour 100 d'alcool, de précipiter une protéine, dont l'aspect caoutchouté et gélatineux ne rappelle en rien celui de la gliadine, et dont le pouvoir rotatoire est beaucoup plus élevé ($\alpha_D = -137°,5$), tandis qu'il reste en solution une protéine ($\alpha_D = -87°,8$), correspondant au mélange des deux gliadines du froment.

Nous avons retrouvé dans l'orge, et par le même procédé, cette protéine, dont nous venons de signaler la présence dans le seigle. Elle semble également accompagnée de gliadine, mais la quantité que l'orge en renferme est si faible que nous n'avons pu fractionner jusqu'à obtenir un produit ayant le pouvoir rotatoire de la gliadine du froment.

Maïs. — Donard et Labbé ont distingué trois maïsines : α, soluble dans l'alcool éthylique et dans l'alcool amylique; β, soluble dans l'alcool éthylique seulement; γ, soluble dans les alcalis. Nous avons négligé cette dernière, à cause de l'incertitude que présente, au point de vue du pouvoir rotatoire, le procédé d'extraction à la soude, et nous avons soumis à l'examen polarimétrique les deux premières. Les chiffres trouvés sont, pour la maïsine α, $\alpha_D = -29°,6$, et, pour la maïsine β, $\alpha_D = -40°,0$. Ce sont donc deux protéines différentes.

En résumé, nous avons : 1° dédoublé la gliadine de froment en deux gliadines ($\alpha_D = -81°,6$ et $-95°,0$); 2° signalé dans le seigle et dans l'orge une protéine nouvelle ($\alpha_D = -137°,5$), que, pour ne pas compliquer la terminologie, nous proposons de nommer *hordéine*, nom sous lequel Osborne a désigné l'ensemble des protéines de l'orge; 2° montré que les

deux maïsines de Donard et Labbé représentent bien deux espèces distinctes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide menthane dicarbonique*-1-8 *et sur une nouvelle cétone bicyclique*. Note de MM. **Ph. Barbier** et **V. Grignard**, présentée par M. A. Haller.

Dans le cours de recherches que nous avons entreprises sur un certain nombre de terpadiènes peu connus, nous avons été conduits à étudier l'action de l'anhydride carbonique sur les dérivés organomagnésiens du dichlorhydrate de dipentène. Cette Note a pour objet de faire connaître quelques-uns de nos résultats..

La réaction du magnésium en poudre sur la solution éthérée du dichlorhydrate de dipentène se réalise facilement, en amorçant au début avec un peu de bromure d'éthyle, et donne naissance à trois combinaisons organométalliques : un dimagnésien et deux monomagnésiens qui répondent vraisemblablement aux formules ci-dessous :

CH^3	CH^3	CH^3
$C - MgCl$	C	$C - MgCl$
$CH^2 \quad CH^2$	$CH^2 \quad CH$	$CH^2 \quad CH^2$
$CH^2 \quad CH^2$	$CH^2 \quad CH^2$	$CH^2 \quad CH^2$
CH	CH	CH
$CH^3 - C - CH^3$	$CH^3 - C - CH^3$	$CH^3 - C = CH^2$
$MgCl$	$MgCl$	

En même temps, une forte proportion du dichlorhydrate est complètement déchlorhydratée et transformée presque entièrement en un hydrocarbure bouillant à 171°-175° et qui paraît être du dipentène.

L'action du gaz carbonique sur le mélange des magnésiens conduit, après traitement par l'eau, à un acide bibasique et à deux acides monobasiques isomères, non saturés. Le premier se sépare aisément en agitant la solution éthérée des acides libres et de l'hydrocarbure qui les accompagne avec du bicarbonate de soude; les acides monobasiques, au contraire, ne peuvent être extraits convenablement que par l'action de la soude diluée.

Nous ne nous occuperons ici que de l'acide bibasique qui doit être l'acide menthane dicarbonique-1-8 :

$$\begin{array}{ccccc} & & CH^3 & & \\ & & | & & \\ & & C - CO^2H & & \\ & CH^2 \diagup & & \diagdown CH^2 & \\ & | & & | & \\ & CH^2 \diagdown & & \diagup CH^2 & \\ & & CH & & \\ & & | & & \\ & CH^3 - & C & - CH^3 & \\ & & | & & \\ & & CO^2H & & \end{array}$$

Cette formule montre que cet acide peut exister sous deux modifications stéréoisomères, comme le dichlorhydrate générateur et, de fait, nous avons pu isoler les deux formes.

La modification *cis*, la plus abondante, se présente comme une poudre microcristalline, peu soluble dans l'eau froide, fusible à 192° (non corr.) sur le bain de mercure.

La modification *cis-trans* ressemble beaucoup à la première, dont elle se sépare, grâce à sa plus grande solubilité dans l'eau; elle fond après plusieurs recristallisations à 174°-175°.

Chauffé avec de l'anhydride acétique à l'ébullition, l'acide *cis* perd H^2O et donne l'anhydride $C^{10}H^{18}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$, que l'on peut isoler, après élimination de l'acide et de l'anhydride acétiques, grâce à sa solubilité dans le chloroforme. Par addition de ligroïne légère à cette solution, il se sépare sous forme de petits glomérules blancs qui paraissent dégager un gaz par chauffage sur le mercure et fondent en tube scellé, sans netteté, entre 145° et 148°.

En soumettant cet anhydride à la distillation sous la pression atmosphérique, suivant le procédé préconisé récemment par M. Blanc (¹), on isole entre 250° et 350° un produit visqueux d'où la rectification dans le vide permet de séparer un liquide de nature cétonique répondant à la formule $C^{11}H^{16}O$.

La décomposition de l'anhydride a donc dû se faire d'après l'équation suivante :

$$C^{10}H^{18}\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle O = CO^2 + H^2 + C^{11}H^{16}O.$$

(¹) *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 143.

Cette nouvelle cétone est un liquide légèrement coloré en jaune verdâtre, assez mobile, même à basse température, et présentant une forte odeur camphrée. Elle bout à 93°-95° sous 13^{mm} et possède les constantes suivantes :

$$d_0 = 0{,}9886, \qquad d^4_{12,9} = 0{,}9783, \qquad n_D = 1{,}49018,$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 48{,}48.$$

Calculé pour $C^{11}H^{16}O$ .... 48,32.

Elle donne une oxime bouillant vers 138°-140° sous 16^{mm} et qui, après recristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne légère, fond à 150°-151°.

L'élimination de l'hydrogène qui accompagne celle du gaz carbonique dans la décomposition de l'anhydride s'explique par la haute température à laquelle s'est effectuée cette opération; ce phénomène est du même ordre que le changement des terpènes en cymène dans des circonstances analogues.

D'autre part le mode de formation et le point d'ébullition de la nouvelle cétone indiquent suffisamment sa structure bicyclique; nous la représentons par le schéma :

```
        CH³                                   CH³
         |                                     |
         C ———————— CO                        C (1)
      /     \        |                     /   |   \
   CH         CH²    |          (6) CH        |      CO (2)
   ||          |     |     ou      ||    (7) CH²     |
   CH         CH²    |          (5) CH   (8) CH²     C < CH³   (3)
      \     /        |               \     |     /      CH³
         CH          |                    CH (4)
         |           |
 CH³ —   C ——————————
         |
        CH³
```

et nous proposons de la nommer : *triméthyl*-1-3-3 *bicyclo*-1-7-8-4 *hexenone*-5-2, dénomination dans laquelle nous considérons le *pont* comme un substituant particulier et qui nous paraît présenter l'avantage de mettre en évidence la structure du cycle fondamental.

C'est, croyons-nous, la première fois que l'on réalise par une méthode très simple la synthèse d'une cétone bicyclique dont l'enchaînement atomique se rapproche de celui du camphre.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur l'origine des dépôts de la matière colorante des vins rouges*. Note de M. V. **Martinand**, présentée par M. E. Roux.

J'ai montré que les composés aldéhydiques ([1]), et parmi eux l'aldéhyde vinique, provoquent dans le vin des dépôts de matières colorantes en l'absence de tout agent oxydant, que le même phénomène se reproduit sur la matière colorante extraite du vin, et que ces dépôts sont comparables à ceux que donnent le vieillissement et la casse du vin.

Les mêmes expériences répétées par M. Trillat ([2]) le portent à conclure que l'aldéhydification de l'alcool est une des causes, sinon la principale, de la formation des dépôts des vins rouges. Cette conclusion, qui se dégage aussi de mes recherches de 1898, est exacte en ce qui concerne la formation des dépôts de la matière colorante par les aldhéhydes, mais ne l'est pas en ce qu'elle attribue à l'aldéhydification de l'alcool la *cause principale* de la formation des dépôts des vins rouges. Car, comme l'ont montré diverses publications faites par MM. Laborde, Bouffard et moi-même, ainsi que les expériences que je vais décrire, c'est l'oxydation directe des polyphénols du vin (tanins et matières colorantes) qui provoquent leur insolubilisation.

Cette oxydation est faite par l'intermédiaire de deux diastases différentes, nommées l'une et l'autre *oxydases*.

L'une d'elles se rencontre dans tous les fruits, elle forme le groupe oxygénase+peroxydase de Bach; l'autre, dont l'action est beaucoup plus énergique, se forme dans la culture du *Botytris cinerea* ([3]).

En faisant agir la première de ces oxydases sur du vin de Bourgogne, on trouve (après que ce vin a été aéré et exposé pendant 48 heures à la température de 30°) qu'il s'est produit un léger dépôt de matière colorante, que sa coloration passe du troisième violet rouge (vinocolorimètre Salleron) au troisième rouge 404, il est donc devenu plus jaune. Son bouquet s'est aussi augmenté. Ces réactions sont accentuées si l'on diminue l'acidité du vin et si l'on augmente la dose d'oxydase. Il y a donc eu à la fois vieillissement du vin, augmentation des produits odorants et précipitation de la matière colorante. Pour déterminer si cette précipitation n'est pas due à la formation

---

([1]) *Revue de Viticulture,* 1898, p. 306.

([2]) *Comptes rendus,* 24 juin 1907, p. 1439.

([3]) Les propriétés oxydantes de ces deux oxydases étant très différentes, il y a lieu d'admettre leur dualité.

d'aldéhydes, le même essai a été fait sur du moût non fermenté et aseptisé provenant de raisins de même origine. La matière colorante s'est tout d'abord précipitée, puis le liquide est devenu jaune; après seulement on a constaté une odeur caractéristique de vanille; il s'est donc formé de l'aldéhyde vanilique et, finalement, l'oxydation se poursuivant, cette odeur et tout bouquet disparaissent. L'ensemble de ces phénomènes s'est passé en 48 heures.

Dans le même moût aéré et additionné d'alcool rectifié, un dosage comparatif de l'aldéhyde sur l'alcool obtenu par distillation après le dépôt de la matière colorante ne donne qu'une différence de 2^{mg} à 8^{mg} par litre. Or, d'après mes essais de 1898 et ceux de M. Trillat, une si faible dose d'aldéhyde n'a pas d'influence immédiate sur la matière colorante.

L'action de l'oxydase sécrétée par le *Botytris cinerea* donne des résultats encore plus nets. Du moût de vin, des solutions de matières colorantes végétales se rapprochant de celle du vin, de baies de sureau, de myrtilles, de fleurs de mauve noire, du tanin, etc. ne contenant par conséquent aucun alcool susceptible de donner un aldéhyde, sont rapidement précipitées par l'oxydation provenant de l'air et de l'oxydase.

La même oxydation faite sur n'importe quel vin, acide ou non, donne rapidement un dépôt abondant de matières colorantes, et ce n'est que plus tard que l'aldéhydification de l'alcool se produit.

Dans la casse microbienne causée par les microbes de la tourne, il y a toujours une oxydation directe de la matière colorante provenant (en dehors de tout concours d'une oxydase) de ce que ces vins ne contiennent pas, ou très peu de crème de tartre. Dans ces conditions la matière colorante et le tanin combinés à la potasse s'oxydent naturellement à l'air.

Dans tous les essais que je signale, la précipitation de la matière colorante est faite dès que le moût ou le vin mis en expérience subit l'action de l'air et des agents oxydants. Or, d'après mes expériences de 1898 et celles de M. Trillat, il faut un temps assez long pour que les aldéhydes formés réagissent sur la matière colorante. Ceux-ci ne font donc qu'ajouter leur action immédiate à celle des oxydants, et ne sont pas eux-mêmes la cause principale de la casse proprement dite du vin. Ce rôle doit être dévolu à l'oxydation directe des polyphénols contenus dans le vin. Les aldéhydes au contraire sont les principaux agents du vieillissement des vins rouges et blancs et les dépôts qui en résultent diffèrent de ceux dus à l'oxydation par l'air de la matière colorante.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'acide malique dans les moûts et les vins. Sa consommation dans la fermentation.* Note de M. **W. Mestrezat**, présentée par M. E. Roux.

En appliquant aux moûts et aux vins de plusieurs cépages du Midi de la France : Aramon, Carignane, Clairette, la méthode de dosage de l'acide malique en milieu complexe que je publiais aux *Comptes rendus* du 16 juillet 1906, t. CXLIII, p. 185, j'ai observé que l'acide malique se rencontre, en effet, dans les moûts des cépages précédents, même lorsqu'ils sont arrivés à un état avancé de maturité.

Les doses trouvées sont importantes, supérieures parfois à celles de l'acide tartrique :

	Clairette 1905.	Carignane 1905.	Carignane 1906.	Aramon 1906.
Acide malique par litre de moût...	2,73	2,47	1,72	1,98
Exprimé en acide sulfurique et comparé à l'acide tartrique :				
Acide malique (en SO^4H^2).......	2,00	1,81	1,26	1,45
Acide tartrique (en SO^4H^2)......	1,87	2,78	5,21	3,99

Dans les vins, les doses d'acide malique sont plus faibles que dans les moûts, comme le montre le Tableau suivant :

	St-Christol 1905.	Coupage 1905.	Aramon 1906.	Hérault 1906.	Hérault (bisulfité) 1904.	Carignane (pasteurisé en jeûne) 1905.
Acide malique par litre.	0,15	0,72	0,70	0,75	1,23	1,43

Il s'agit bien de la disparition réelle d'une partie de l'acide malique pendant la fermentation alcoolique, comme on l'établit expérimentalement par le dosage comparatif de cet acide sur un certain nombre de moûts et sur les vins qui en dérivent par fermentation.

	Aramon. — Fermentation spontanée.	Aramon. — Fermentation par levure pure.	Aramon. — Fermentation bisulfitée à 0g,10 par litre.	Aramon. — Fermentation bisulfitée à 0g,40 par litre.	Carignane. — Fermentation pure.	Carignane. — Fermentation spontanée.
Moût............	1,98	1,98	1,98	1,98	3,23	1,74
Après fermentation (15 jours après).	0,70	1,15	1,18	1,23	2,39	0,64
Perte.....	1,23	0,83	0,80	0,75	0,85	1,10

Il y a donc, comme cela ressort des chiffres précédents, disparition d'acide malique dans la fermentation alcoolique des moûts de raisins par la levure.

Quelques auteurs ont déjà signalé une consommation de cet acide par la levure, mais cela en dehors du phénomène de la fermentation et sans avoir procédé par dosage direct de cet acide.

Cette diminution dépasse 1^g dans les fermentations spontanées, chiffre qu'elle n'atteint pas, en général, dans les fermentations pures ou dans les fermentations où l'acide sulfureux employé a prévenu le développement de germes étrangers.

J'ai refait, deux mois après ensemencement, les dosages d'acide malique dans les essais précédents et n'ai pas observé de nouvelle diminution. La consommation d'acide semble donc liée d'une manière étroite à la fermentation et à la présence de la levure.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude sur la liquéfaction diastasique des empois de fécule.* Note [1] de MM. **A. Fernbach** et **J. Wolff**, présentée par M. E. Roux.

Dans deux Notes antérieures (*Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 363 et 380) nous avons étudié l'influence des acides, des bases et des sels sur la liquéfaction que subissent les empois de fécule lorsqu'on les chauffe sous pression. Nous avons étendu nos recherches à la liquéfaction des empois par l'extrait de malt frais; mais nous avons rencontré des difficultés qui nous ont conduits à instituer un mode opératoire spécial, que nous décrivons brièvement ci-après.

Nous avons employé 50^{cm^3} d'empois à 5 pour 100, comme dans nos expériences antérieures; ces empois sont ramenés à la température ordinaire aussitôt après leur préparation; on les additionne des substances dont on veut mesurer l'effet, puis de 4^{cm^3} de macération de malt à 10 pour 100. Après un contact de quelques minutes, on arrête toute action par addition de deux ou trois gouttes de soude concentrée, et l'on mesure la viscosité, en s'astreignant à un temps de contact rigoureusement identique pour les divers ballons.

---

(1) Présentée dans la séance du 16 juillet 1907.

Voici d'abord une expérience faite avec les mêmes additions et la même fécule V que précédemment ; l'extrait de malt a agi pendant 7 minutes à 17°.

	Viscosité.
	m s
Empois tel quel	7
» neutralisé	1.35
» neutralisé et extrait de malt neutralisé	1.5
» » » » » + 0mg,71 PO^4HNa^2	3.15
» » » » » + 1mg,42 »	10.10
» » » » » + 2mg,13 »	23

On voit que l'effet empêchant croît avec l'addition de doses minimes de phosphate secondaire, c'est-à-dire à mesure que l'on s'éloigne de la neutralité au méthylorange, et que cette neutralité exacte représente la réaction la plus favorable à la liquéfaction.

Voyons maintenant comment se comportera le phosphate monosodique, neutre à l'orangé.

	Viscosité après 4 min. à 18°.	
	m s	m s
Empois tel quel	9.30	»
» » + 7mg,8 PO^4H^2Na	6.10	»
» neutralisé	1.57	2.15
» » + 7mg,8 PO^4H^2Na	1.30	1.40
» neutralisé et extrait de malt neutralisé	»	1.22
» » » » » + 7mg,8 PO^4H^2Na.	»	1.19

On voit que le phosphate acide n'a d'effet qu'autant que le milieu n'est pas parfaitement neutre : encore, pour produire cet effet, faut-il des doses relativement grandes de ce sel, comme on le voit aussi par les chiffres suivants :

	Viscosité après 5 min. à 18°.
	m s
Empois tel quel	6.12
» » + 3mg,9 PO^4H^2Na	5
» » + 7mg,8 »	3
» » + 11mg,7 »	1.55

De part et d'autre de la neutralité à l'orangé, le plus léger changement de la réaction retarde beaucoup la liquéfaction. Voici, en effet, les chiffres obtenus en ajoutant à l'amidon neutralisé des quantités minimes de soude :

	Viscosité après 5 min. à 15°,5.
	m s
Empois neutralisé	1.55
Empois neutralisé + 0mg,15 NaOH	2.40
» » + 0mg,30 »	3.55
» » + 0mg,45 »	4.45

De même, si l'on ajoute de l'acide sulfurique, on arrive aux résultats suivants après 5 minutes de contact à 15° :

				mg
Empois et extr. de malt neutralisés				1.46
»	»	»	$+ 1^{mg}$ SO^4H^2	8.30
»	»	»	$+ 1^{mg},5$ SO^4H^2	10.00

Il est bon de noter que les additions d'acide destinées à assurer la neutralité du milieu ont toujours été faites dans l'empois, avant d'y ajouter l'extrait de malt, et non dans l'extrait de malt avant de l'introduire dans l'empois, parce que le contact de la diastase liquéfiante avec la moindre trace d'un acide minéral libre suffit à la détruire presque instantanément. Il n'en est pas de même des acides organiques, dont certains peuvent exercer une action favorisante à des doses relativement fortes. D'ailleurs, la fragilité de la diastase liquéfiante, à laquelle nous venons de faire allusion, se manifeste aussi au voisinage de la neutralité, *à la température de* 45°, lorsque, au lieu d'en employer une dose massive, on n'en fait agir qu'une dose minime pendant un temps relativement long.

En dehors de ces influences, nous avons également étudié l'effet de divers sels neutres : sulfates de magnésium et de calcium ; chlorures de baryum, de calcium et de sodium. Sauf le chlorure de baryum, qui favorise la liquéfaction d'une manière remarquable et tout à fait inattendue, tous ces sels sont à peu près inactifs ou à peine gênants, même quand on en ajoute des doses assez fortes (jusqu'à 2^{dg} par litre, soit 4^{mg} par gramme de fécule) dans les empois neutralisés.

On voit par ce qui précède que, à part quelques différences de détail, le mécanisme de la liquéfaction diastasique des empois est soumis aux mêmes influences que celui de leur liquéfaction sous pression.

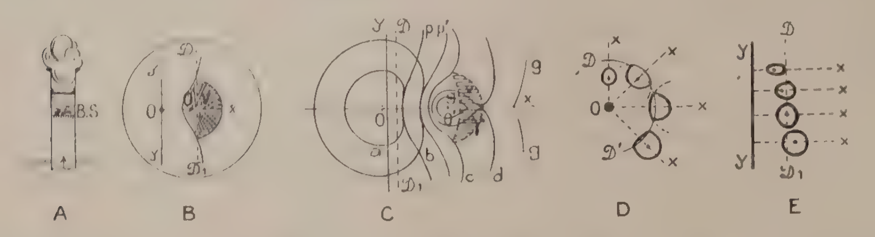
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les réactifs vivants et la diffusion.* Note [1] de M. MICHEL YÉGOUNOW, présentée par M. G. Lemoine.

L'emploi des organismes vivants comme réactifs pour des expériences physiques, par exemple pour la diffusion, est non seulement une question de curiosité, mais encore de précision. L'idée de les employer dans ce but m'a été suggérée par l'étude des lois de l'accroissement des colonies des

(1) Reçue dans la séance du 17 juin 1907.

microorganismes et de l'influence des obstacles de tout genre sur leur forme.

L'expérience la plus simple est la suivante : on sème dans une éprouvette sans fond la culture du *Bacillus subtilis* sur la gélatine nutritive, tandis que l'autre extrémité de l'éprouvette (*fig.* A) est plongée dans la solution qui va se diffuser. On peut regarder la croissance de cet organisme en profon-



deur comme uniforme pendant de longues périodes. L'arrêt ou la modification de cet accroissement indique que la substance a pris contact de l'organisme.

Mais l'utilisation des cultures sur plaques est la plus intéressante. Dans ce cas on sème l'organisme dans le point O′ par le contact d'une aiguille, tandis qu'on laisse la substance diffuser ([1]) du point O ou de la droite *yy* (*fig.* B); la colonie croissante rencontre la substance qui se répand, s'arrête dans sa croissance et prend différentes formes décrites plus bas.

Si la loi du mouvement de la substance s'exprime par l'équation $h = at^n$, et la loi de la croissance de la colonie par : $R = (R_0 + ct)^m$, où h est l'espace; t, le temps; R, le rayon de la colonie; R_0, son rayon primitif; a et c, les constantes; d, la distance OO′; alors les équations (1) et (3) représentent les mouvements des surfaces (circonférences) de la substance (1) et de la colonie (3) dans le cas où la substance diffuse d'un seul point O. Si la substance se répand à partir d'une droite *yy* le mouvement de sa surface se présente comme le mouvement de sa droite DD_1, parallèle à *yy* (2). Dans

---

([1]) La substance employée pour la diffusion était ordinairement H^2SO^4 ($\frac{1}{2}$ normal ou plus étendu, car cette dilution ne liquéfie pas la gélatine à 10 pour 100 vers 15°-18°), $CuSO^4$ ou $CuCl^2$. On met la solution dans un enfoncement fait dans la gélatine ou dans des baignoires en verre sans fond de différentes formes qu'on pose sur la surface de la gélatine.

Le travail actuel est la suite de deux autres déjà publiés dans les *Comptes rendus* (1906, t. CXLII, p. 954, et t. CXLIII, p. 882).

les deux cas l'expérience donne $n = \frac{1}{2}$,

(1) et (2) $$y^2 + x^2 = (at^n)^2; \qquad x = at^n,$$

(3) $$y^2 + (d - x)^2 = [(R_0 + ct)^m]^2.$$

On choisit parmi les organismes ceux dont les colonies ont une forme strictement ronde, croissent rapidement et d'une manière *uniforme;* dans ce cas $m = 1$ (d'après mes recherches, ce sont plusieurs moisissures, bactéries, par exemple, *Bacillus subtilis*, etc.). Alors les équations (1) et (3) donnent l'équation de la courbe qui détermine la forme de la colonie

(4) $$y = \pm\sqrt{\frac{a^4}{2c^2} - \frac{R_0 a^2}{c} - x^2 \pm \frac{a^2}{c}\sqrt{\frac{a^4}{4c^2} + d^2 - 2dx - \frac{R_0 a^2}{c}}}.$$

Avec les différents rapports de a et c cette courbe prend les formes représentées par la figure C (a, b, c, d; $R_0 = 0$), donne le point multiple γ et se déchire enfin en deux branches fermées (g et g_1).

Représentée en coordonnées polaires (en regardant l'organisme comme s'accroissant à partir du pôle O) l'équation permet de déterminer la limite de la croissance dans une direction déterminée φ :

(5) $$r = d\cos\varphi + \frac{a^2}{2c} \pm \sqrt{d^2\cos^2\varphi + \frac{a^2 d\cos\varphi}{c} + \frac{a^4}{4c^2} - d^2 - \frac{a^2 R_0}{c}}.$$

Dans le cas où la substance diffuse à partir d'une droite yy, on obtient avec (2) et (3) une courbe qui ressemble à la précédente, mais dont les branches (p, p') se prolongent à l'infini.

Les calculs des expériences se font avec les équations (1), (2) et (3), les R_0, R_1, h mesurés directement et le c que l'expérience a déterminé; on trouve : $t = \frac{R - R_0}{c}$; $a = \frac{h}{\sqrt{t}}$. Il est évident que, dans l'intérêt de l'expérience, il faut donner à d une valeur bien plus grande que celle que nécessite le point multiple γ : $\left(d = \frac{a^2}{4c} - R_0\right)$.

La croissance des autres organismes (bactéries pathogènes par exemple) peut être exprimée assez exactement pendant quelques jours d'une période déterminée par l'équation du genre de $R = \sqrt{R_0^2 + ct}$. Dans ce cas $m = \frac{1}{2} (= n)$; en éliminant t, on déduit de (1) et (3) l'équation qui représente la droite au cas où $a^2 = c$, et deux séries de circonférences au cas de $a^2 >$ ou $< c$. Avec

les mêmes rapports de a à c on déduit de (2) et (3) une équation de parabole, d'ellipse ou d'hyperbole.

Ce sont là les formes que prennent les colonies qui croissent dans le champ de diffusion. Comme les centres des colonies sont foyers de ces formes, on détermine la constante a de la substance, la distance d, etc., en déterminant leurs périmètres. Dans la forme même des colonies est renfermée la loi mathématique de son origine ainsi que les propriétés et la forme de la cause agissante. Si dans les équations ici mentionnées nous remplaçons a par sa valeur, donnée dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXLIII, 3 décembre 1906, p. 882), nous trouvons l'expression mathématique du rapport entre *la forme* de la colonie d'un organisme quelconque et *le poids moléculaire* de la substance, dans le champ de diffusion de laquelle cette colonie croît. Deux choses qui paraissent si éloignées l'une de l'autre sont, en fait, en rapports intimes [1].

BOTANIQUE. — *Sur un nouveau genre de Sapotacées* (Dumoria), *de l'Afrique Occidentale, à graines fournissant une matière grasse comestible.* Note [2] de M. **Aug. Chevalier**, présentée par M. Ph. Van Tieghem.

Dans sa récente étude sur *le Karité, l'Argan et quelques Sapotacées à graines grasses de l'Afrique*, Em. Perrot attire l'attention sur les genres *Baillonella*, *Lecomtedoxa*, *Tieghemella*, créés par Louis Pierre pour caractériser des Sapotacées du Congo, dont Pierre avait seulement vu des graines ou des rameaux stériles. Dans ses *Sapotaceæ africanæ*, A. Engler, qui a eu en mains des matériaux plus complets, a fait des deux premières plantes une simple section (*Baillonella*) du genre *Mimusops*.

Le monographe allemand passe sous silence le *Tieghemella africana*

---

(1) La comparaison des nombreux résultats de l'expérience et de la théorie est très satisfaisante. Voici seulement un exemple numérique pour le *Bacillus subtilis*, la culture étant faite sur plaque de gélatine; on a $R_0 = 2^{mm}$ et $c = 0{,}0615$.

$R = R_0 + ct$	t (en heures)...	0	24	34	72	105,5	121,2	243
	R observé.....	2	3,5	4,25	6,5	8,75	9,63	17
	R calculé.....	2	3,48	4,1	6,43	8,5	9,5	17

(2) Présentée dans la séance du 8 juillet 1907.

Pierre, dont on ne connaît toujours que les graines, provenant du Congo et décrites par Pierre. Le genre restera incertain jusqu'au jour où l'on aura trouvé des éléments d'études plus complets ; il est donc impossible de savoir si la plante que nous allons décrire et qui provient d'une région géographique différente, doit lui être rapportée.

Cette Sapotacée de la Côte d'Ivoire, désignée dans les Notes de Pierre sous le nom indigène de *Makerou* et scientifique de *Tieghemella? Heckeli* Pierre, est représentée seulement par quelques graines dans l'herbier Pierre, conservé au Muséum.

Au cours de la *Mission forestière de la Côte d'Ivoire*, nous avons eu l'occasion d'étudier en détail ce dernier végétal et nous avons reconnu qu'il constitue un genre se différenciant de toutes les Sapotacées africaines connues par l'existence d'un calice circumsessile, qui tombe presque aussitôt après la floraison. Il se déchire en laissant une cicatrice circulaire et la base seule du tube persiste en formant une sorte de réceptacle au-dessous du jeune ovaire. La plupart des autres caractères sont ceux des *Mimusops*. Les feuilles n'ont pas de stipules, comme dans le *Baillonella*.

Du nom indigène *Dumori*, le plus répandu à la Côte d'Ivoire, nous avons fait le genre suivant :

Dumoria, gen. nov. — Calice caduc après la floraison, la base du tube (renflement de l'extrémité du pédoncule) persistant seule. La partie caduque se compose d'un tube court et de huit segments disposés sur deux rangs. Corolle rotacée à tube égalant les lobes, ceux-ci disposés sur deux rangs, l'extérieur composé de seize segments et l'intérieur de huit segments opposés aux huit étamines. Staminodes : huit, triangulaires, épais.

Ovaire à huit loges contenant chacune un ovule à micropyle rapproché du hile. Le fruit est une grosse baie (8^{cm} à 13^{cm} de diamètre), contenant une à trois graines ovoïdes allongées, grandes, avec un tégument externe ligneux, épais de 3^{mm} à 5^{mm}. L'embryon se compose de deux gros cotylédons à réserves oléagineuses et d'une radicule épaisse, formant une saillie longue de 5^{mm} à 6^{mm}, qui s'enfonce dans un puits creusé à l'extrémité très épaissie et très lignifiée du tégument externe.

L'unique espèce connue présente les caractères suivants :

Dumoria Heckeli (Pierre) A. Chev. — Arbre gigantesque, atteignant 35^{m} à 50^{m} de haut avec un tronc cylindrique dès la base, de 1^{m} à 2^{m} de diamètre et s'élevant parfois à 30^{m} sans branches. Jeunes rameaux assez grêles, complètement glabres, portant des bouquets de feuilles à leur extrémité.

Feuilles non stipulées, oblongues-lancéolées, atténuées aux deux extrémités, obtuses ou même émarginées au sommet, papyracées, ondulées sur les bords, glabres, longues de 7^{cm} à 12^{cm} sur $2^{cm},5$ à 4^{cm} de large, luisantes en dessus; nervure médiane saillante des deux côtés. Nervures secondaires très fines, presque parallèles, écartées de 5^{mm} à 7^{mm} au milieu, au nombre de 15 à 20 paires avec une nervure tertiaire parallèle, entre deux nervures secondaires consécutives.

Pétiole glabre de 2^{cm} à 3^{cm} de long, canaliculé en dessus dans le tiers supérieur.

Fleurs isolées ou par petits bouquets de deux ou trois à l'aisselle des feuilles.

Pédicelles de 12^{mm} à 20^{mm} de long, toujours plus courts que le pétiole de la feuille axillante, glabre ou avec quelques poils fugaces.

Calice campanulé, long de 10^{mm} environ, à tube et lobes externes extérieurement glabres ou à poils fugaces. Les quatre lobes externes sont épais, ovales-deltoïdes, aigus, finement blancs-tomenteux à l'intérieur, les lobes internes plus petits sont ovales, aigus, minces, blancs-scarieux, finement tomenteux sur les deux faces.

Corolle rotacée blanc verdâtre, de 10^{mm} à 12^{mm} de diamètre, légèrement odorante.

Tube de 5^{mm} de diamètre à la base, puis élargi, long seulement de 2^{mm} ou 3^{mm}, surmonté de seize segments externes, étroitement imbriqués, arqués au dehors, ovales lancéolés, longs de 5^{mm}; la partie terminale du segment est ondulée-chiffonnée, un peu denticulée sur les bords. Segments internes : huit, beaucoup plus petits, spatulés-arrondis et rétrécis en onglet linéaire, opposés aux étamines.

Étamines : huit, à anthères oblongues, pointues au sommet, longues de $1^{mm},5$.

Staminodes alternes avec les étamines, sessiles, épais-charnus, égalant les étamines, aussi larges que hauts, deltoïdes, apiculés au sommet, dressés, rigides.

Ovaire conique, finement pubescent, blanchâtre, s'atténuant insensiblement en un style pubescent court.

Jeunes fruits sphériques, glabres de très bonne heure.

Fruit à maturité, d'un jaune verdâtre, sphéro-ovoïde, de la taille d'une grosse pomme de reinette, à pulpe molle et nauséeuse, couleur jaune-abricot, amère et non comestible, comme dans le *Butyrospermum*.

Graines ovoïdes-allongées, longues de 7^{cm} à $7^{cm},5$, larges de 3^{cm} à $3^{cm},5$ au milieu.

Tégument externe très épais, avec une cicatrice scoriacée-rugueuse s'étendant sur toute la longueur de la graine ; la face opposée est vernissée-roussâtre et présente une carène médiane peu saillante.

Distribution géographique. — Côte d'Ivoire, Gold Coast, République de Libéria (par renseignement pour ce dernier pays). Vit dans la grande forêt vierge, toujours par individus dispersés. Fleurit en mai. Les fruits mûrs tombent en février et mars dans l'Indénié (Côte d'Ivoire).

Noms indigènes. — *Dumori* (agni); *Mako, Makoré, Makerou* (apollonien); *Mbabu* (attié); *Butusu* (néouolé, langue des Kroumen); *Garésu* (bété). (La particule *su* signifie arbre.)

Observations. — Cet arbre, l'un des géants du règne végétal dans la grande

forêt vierge de la Côte d'Ivoire où il est très répandu, mérite de fixer l'attention pour les produits qu'il peut fournir au commerce et à l'industrie. Le bois, d'un beau rouge avec de magnifiques veines, d'une densité presque égale à 1 (quand l'arbre vient d'être coupé), est un des meilleurs succédanés africains de l'*Acajou*.

La Gold Coast exporte depuis longtemps ce bois sur le marché de Liverpool, principalement par le port d'Axim, voisin de notre frontière ouest-africaine.

Les graines sont exploitées par toutes les tribus de la forêt vierge pour la préparation d'une graisse employée dans leur alimentation et dans leur pharmacopée, et ce sont elles, surtout, qui peuvent intéresser notre commerce colonial.

BOTANIQUE. — *Sur les* Pachypodium *de Madagascar*. Note de MM. **Costantin** et **Bois**, présentée par M. Edmond Perrier.

Les *Pachypodium* sont des arbres ou arbustes épineux de la famille des Apocynées, à tronc cactiforme, parfois charnu tuberculeux, qui jouent un rôle assez important et encore mal connu dans la flore de Madagascar [1]. L'examen d'une espèce nouvelle rapportée par M. Geay, dont le Muséum possède actuellement trois exemplaires magnifiques vivants (*Pachypodium Geayi*, sp. nov.), nous a amené à faire une revision générale des espèces de ce genre et c'est le bref résumé de cette étude, faite à l'aide d'échantillons vivants ou dans l'alcool rapportés par M. Geay et grâce aux matériaux de l'herbier du Muséum, de la collection Drake del Castillo et de l'herbier du Muséum de Berlin, que nous exposons ici.

La délimitation du genre est assez délicate, car il y a des passages insensibles entre les *Pachypodium* et les *Adenium*. On indique, d'ordinaire, l'absence d'aiguillons comme le caractère servant à distinguer ce dernier genre du premier, mais il y a à la partie supérieure de la tige des *A. obesum* Rœm. et Schult., *speciosum* Fenzl. et *multiflorum* Klotzch, quelques aiguillons, d'ailleurs très rudimentaires; par contre, dans les *Pachypodium*, il peut arriver (souvent très tôt) que la partie inférieure de la tige se dégar-

(1) On connaît plusieurs espèces africaines : *Lealii* Welw., *namaquanum* Welw., *Saundersii* N.-E. Brown, *giganteum* Engler, *bispinosum* A.-D.-C., *succulentum* Steud.

nisse, c'est ce qui arrive pour le *P. Drakei* (sp. nov.), des collections Drake del Castillo ([1]).

Les dimensions des aiguillons sont d'ailleurs variables; on peut avoir des aiguillons petits de $2^{mm},5$ dans le *P. Drakei* sp. nov., mais la grandeur moyenne est de 5^{mm} à 7^{mm} [*P. cactipes* Schum. ([2]), *rosulatum* Baker]; dans le *P. Geayi*, la taille des piquants est beaucoup plus grande (25^{mm}); on remarque d'ailleurs, en outre, qu'ils sont disposés par trois; dans d'autres espèces, ils sont groupés par deux (*P. cactipes* Schum., *rosulatum* Bak.) ou solitaires [*P. Rutenbergianum* Vatke ([3]), échantillon de la collection Drake].

Le port de ces plantes présente plusieurs aspects très différents. Tantôt ce sont des arbres élevés à tige simple (ou presque), épaisse, charnue, portant au sommet une rosette de feuilles, rappelant une sorte de cierge de 8^{m} à 10^{m} de haut (*P. Geayi* sp. nov.); tantôt ce sont des arbres gros et courts, de dimensions bien moindres (*P. Lamerei* Drake) 50^{cm} de haut ([4]) ou donnant des rameaux nombreux et courts, étalés et couverts d'aiguillons [*P. Rutenbergianum* Vatke ([3])]; d'autres fois, ce tronc se raccourcit beaucoup et donne des branches qui s'enchevêtrent à la surface du sol en formant des buissons épineux (*P. rosulatum* Bak.); ailleurs enfin la plante a 20^{cm} de haut, et le gros tronc ligneux, difforme, poussant entre les rochers, pèse jusqu'à 20^{kg} (*densiflorum* Baker, échantillon de M. Catat).

Bentham et Hooker, puis Schumann, ont cru pouvoir tirer de la présence simultanée ou non des feuilles et des fleurs deux caractères importants séparant deux catégories d'espèces et isolant les sections *Adeniopsis* et *Gymnopus*. Peut-être ont-ils exagéré un peu l'importance de cette particularité; car il nous a semblé que c'était la seule différence séparant le *P. cactipes* Schum. du *P. rosulatum* Baker, qui méritent plutôt d'être considérés comme deux aspects d'un même type. Les feuilles sont variables dans leurs dimensions et dans leur couverture : grandes et glabres dans le *P. Rutenbergia-*

([1]) Qu'il nous soit permis d'exprimer ici à Mme Drake del Castillo et à M. Engler, Directeur du Muséum de Berlin, nos plus vifs remercîments.

([2]) Engler et Prantl, *Pflanzenfamilien*, t. IV, vol. 2, p. 178.

([3]) Vatke, *Reliquiæ Rutenbergianæ* (*Abhandl. d. naturw. Bremen*, t. IX, 1885, p. 125). Échantillons de M. Perier de la Bathie (Collection Drake).

([4]) Le *P. Geayi* nous paraît très voisin du *P. Lamerei*, autant qu'il est possible d'en juger d'après la description forcément insuffisante de M. Drake qui n'a eu que des matériaux d'étude incomplets; nous n'avons pas pu nous procurer les échantillons sur lesquels il avait travaillé, pour établir une comparaison certaine; aussi croyons-nous devoir distinguer cette plante qui se différencie nettement par sa taille beaucoup plus élevée (voir Drake, *Bull. du Muséum*, 1899, p. 308).

num, elles sont grandes, très poilues, feutrées en dessous dans le *P. Geayi;* la villosité est abondante dans les *P. rosulatum* et *cactipes;* elle ne s'observe plus que sur les nervures de la face inférieure dans le *P. Drakei* sp. nov.

La brièveté du pédoncule floral est caractéristique du *P. brevicaule* Baker, mais la longueur de cet organe varie et l'on peut le voir atteindre 4^{cm} et jusqu'à 6^{cm} dans certains échantillons. Dans les *P. cactipes, rosulatum,* il mesure 6^{cm} à 30^{cm}, mais il reste toujours grêle (2^{mm}-4^{mm} de diamètre) dans ces espèces; il est, au contraire, court et épais (12^{mm} de diamètre) dans le *P. Geayi,* et nul dans le *P. Rutenbergianum*. Il est épais et atteint 10^{cm} de longueur dans le *P. Lamerei* Drake.

L'examen attentif des échantillons nombreux que nous avons passé en revue nous a amené à attribuer aux caractères tirés du calice et de la corolle une importance conduisant à distinguer deux sections : les *glabri* et les *velutini*.

Les sépales peuvent être courts, trapus, triangulaires et glabres (*P. Geayi* sp. nov., *Rutenbergianum* Vatke, *Lamerei* Drake del Castillo), ou longs, grêles, étroits, effilés et velus (*rosulatum* Baker, *cactipes* Schum.), ou courts, triangulaires et à peine pubescents (*Drakei* sp. nov. et *densiflorum* Baker). La forme de la corolle caractérise également deux groupes : elle est à deux étranglements (*Geayi* sp. nov. et *Rutenbergianum* Vatke) ou d'abord en tube étroit se dilatant en entonnoir ou en infundibulum (*cactipes* Schum., *rosulatum* Baker, *Drakei* sp. nov., *brevicaule* Bak.). Il est à remarquer que les corolles du premier type sont blanches et glabres, celles du second jaunes et velues extérieurement. Dans le *P. densiflorum* la corolle est très petite et les étamines saillantes visibles extérieurement, tandis qu'elles sont incluses et invisibles ailleurs où les fleurs sont grandes. Les pétales sont arrondis (*Geayi*) ou acuminés (*Rutenbergianum*).

Les fruits présentent également des variations : ils peuvent être, soit étroits et linéaires (*cactipes, Drakei, rosulatum*) ($13^{cm} \times 5^{mm}$), soit plus épais (*Rutenbergianum* 13^{cm}-$14^{cm} \times 2^{cm}$, et surtout *P. Geayi* 13^{cm}-$14^{cm} \times 5^{cm}$).

L'étude anatomique du genre mérite d'être faite. Les tissus sont extrêmement mous; cela tient au grand développement des rayons médullaires non lignifiés, à la faible lignification du parenchyme ligneux et à l'absence presque générale de fibres (il existe cependant une couche de sclérenchyme sous le suber); il en résulte que le *P. Geayi,* grand arbre de 10^{m} de haut. s'abat aisément avec un sabre comme un Bananier.

BOTANIQUE. — *Nouvelles recherches sur la cytologie des graines de Graminées.* Note [1] de M. A. **Guilliermond**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Nous nous proposons aujourd'hui d'étudier : 1° l'origine des granulations métachromatiques des graines de Graminées et quelques-uns de leurs caractères; 2° l'évolution, pendant la germination, de la partie épidermique du cotylédon, considérée comme le siège de la sécrétion des diastases agissant sur l'albumen.

1° Les granulations métachromatiques semblent naître très tardivement dans le développement de la graine de Blé. Ce n'est que dans les ovaires ayant presque achevé leur transformation en fruit, qu'elles commencent à apparaître dans les cellules de l'assise protéique. Les cellules de cette assise offrent à ce moment une structure alvéolaire et une grande quantité de petits granules métachromatiques sur le bord des alvéoles. A ce même stade, les cellules de l'albumen se remplissent d'amidon et de grains de protéine qui naissent d'abord dans les parties profondes de l'albumen.

Les noyaux des cellules de l'albumen offrent un contour très irrégulier; ils dégénèrent graduellement à partir des couches profondes pour se résorber lors de la maturité de la graine.

Dans l'embryon, les granules métachromatiques n'apparaissent que vers la fin du développement de la graine et plus tardivement que dans l'assise protéique; ils naissent de la même manière que dans cette assise, à l'état de très petits granules.

Dans la graine adulte (Blé, Orge, Maïs, Seigle, Avoine), les cellules à granulations métachromatiques offrent la structure que nous avons décrite dans notre Note précédente : cytoplasme alvéolaire avec, dans chaque alvéole, plusieurs ou plus souvent un seul granule métachromatique. Il est à remarquer que, même dans la graine à l'état de vie ralentie, la structure alvéolaire semble persister malgré l'état de déshydratation de la graine; en réalité les alvéoles doivent être constituées d'une substance très dense, qui ne se colore pas, car l'état de déshydratation de la graine ne permettrait pas l'existence d'alvéoles à contenu liquide.

Les granulations métachromatiques ne se rencontrent pas seulement dans le cotylédon; elles s'observent aussi, mais un peu moins nombreuses, dans la plupart des tissus de l'embryon.

On peut obtenir de très belles colorations vitales rendant compte de la structure des cellules à granulations métachromatiques : il suffit pour cela d'écraser une petite portion du cotylédon ou d'un autre tissu renfermant des granulations (après gonflement dans l'eau), dans une solution de rouge neutre. Les granulations apparaissent colorées en rouge au sein des alvéoles souvent teintes en rose pâle dans lesquelles elles sont

---

(1) Présentée dans la séance du 16 juillet 1907.

animées de mouvements browniens; cette réaction leur est commune avec les corpuscules métachromatiques des Protistes.

La coloration vitale montre que les granulations des Graminées sont très différentes des grains d'aleurone amorphes et notamment de ceux du Lupin. Dans le Lupin que nous avons observé comparativement, les cellules à aleurone sont formées d'une agglomération de petites vacuoles et offrent une structure alvéolaire analogue à celle du cotylédon des Graminées, mais chaque alvéole est remplie d'une matière protéique qui fixe les colorants : les granulations métachromatiques (semblant correspondre aux globoïdes et aux granulations des Graminées) sont difficiles à différencier. On n'arrive à les mettre en évidence d'une manière très nette qu'après avoir soumis la coupe à l'action d'une solution de potasse à 5 pour 100. La matière protéique est dissoute et les grains d'aleurone se présentent sous forme de vacuoles renfermant de petits granules métachromatiques : la structure devient ainsi identique à celle des Graminées.

Dans la graine à l'état de vie ralentie et pendant toute la durée de la germination, le noyau des cellules du cotylédon, de l'assise protéique et de la plupart des cellules de l'embryon présente un contour irrégulier des plus caractéristiques. Il est divisé en plusieurs lobes saillants, ce qui semble témoigner de la grande activité de ces cellules.

2° Dans l'épiderme sécréteur de l'Orge et du Blé, on observe, dans la graine non germée et pendant la première heure de la germination, la structure suivante : le noyau est analogue à celui des cellules parenchymateuses, avec trois ou quatre nucléoles. Il est situé ordinairement vers le milieu de chaque cellule et présente une forme ovale, allongée suivant l'axe de la cellule. Le cytoplasme offre une structure alvéolaire dont chaque alvéole renferme généralement un petit granule métachromatique.

Le cytoplasme est en outre très riche en graisse. Après vingt-quatre heures de germination, on constate une vacuolisation du cytoplasme, accusée par la formation, surtout aux deux pôles, de petites vacuoles résultant sans doute de la fusion des alvéoles primitives. En même temps on constate la formation de nombreux grains d'amidon qui disparaissent au bout de quelques jours. Vers le cinquième ou le sixième jour, les vacuoles des deux pôles des cellules s'accroissent et se fusionnent, surtout dans la partie inférieure de chaque cellule, pour former de grosses vacuoles. Pendant toute la durée de la germination, le cytoplasme est très dense et rempli d'une matière granuleuse basophile. Les granulations métachromatiques subsistent longtemps dans ces vacuoles, à l'état de sphérules, et disparaissent un peu plus tardivement que dans les cellules du parenchyme, vers le dixième jour; après quoi l'épiderme entre en dégénérescence. Au cours de ces modifications, le noyau ne subit pas de changement très appréciable; il s'allonge peu à peu, mais ne présente jamais de contours irréguliers. Souvent, il s'entoure d'une zone de petites vacuoles. Vers le cinquième ou sixième jour, son réseau chromatique devient moins dense et les nucléoles tendent à diminuer de volume. Tous ces phénomènes sont accompagnés d'une élongation très notable des cellules épidermiques.

Les mêmes phénomènes s'observent dans le Maïs avec quelques différences de détails. Dans la graine non germée, le noyau des cellules épidermiques est sphérique; il renferme un seul nucléole ou rarement deux ou trois, et un réseau chromatique très fin avec quelques gros granules chromatiques. Au cours de la germination, il prend

une forme ovale, terminée souvent vers l'une de ses extrémités en appendice effilé; ses granulations chromatiques augmentent sensiblement de volume.

En somme les cellules épidermiques se comportent de même que celles du parenchyme, comme des cellules absorbantes, et accumulent des produits de réserve, graisse, amidon, granulations métachromatiques.

Elles ne diffèrent des autres cellules du cotylédon que par la présence, dans leur cytoplasme, d'une matière granuleuse, basophile, qui sans doute est en rapport avec la sécrétion diastasique.

BOTANIQUE. — *Les champignons des termitières de Madagascar.* Note de MM. **H. Jumelle** et **H. Perrier de la Bathie**, présentée par M. G. Bonnier.

Nous avons, dans une Note précédente, décrit sous sa forme de Mucédinée le champignon que cultivent les termites dans le nord-ouest de Madagascar. Il serait évidemment désirable de connaître maintenant la forme parfaite du même champignon.

D'après M. Möller, le champignon cultivé par les *Atta* du Brésil est le *Rozites gongylophora;* il en donne comme preuve qu'il a, à plusieurs reprises, trouvé sur les fourmilières cette Agaricinée, dont le mycélium semblait en continuité avec les meules intérieures.

Pour les termites de Java, M. Holtermann dit seulement qu'on rencontre presque toujours près des nids souterrains le *Pluteus Rajap.* Mais ses recherches se sont bornées là.

Une constatation plus directe serait cependant nécessaire, pour établir qu'il y a vraiment relation entre cette autre Agaricinée et le mycélium de culture; car, si nous en jugeons par nos observations sur les termites de Madagascar, la présence d'un champignon au voisinage des nids peut n'être qu'une preuve insuffisante.

Surtout sur les terrains de latérite dénudée comme ceux où sont construits, dans notre colonie, les nids de l'espèce non sylvicole, les points où s'élèvent ces termitières sont toujours des endroits d'une plus grande fertilité que le sol environnant. Les Graminées y sont particulièrement vigoureuses et il peut apparaître, pour la même raison, des champignons très divers.

Une première espèce très fréquente est un Gastromycète du genre *Podaxon,* rappelant beaucoup, par son port, le *Podaxon carcinomale* ou le *Podaxon squamosum.*

Le pied, renflé à la base, peut avoir, au-dessous du péridium, 5cm à 6cm de longueur et ce péridium a 6cm à 8cm de hauteur, sur 2cm de largeur. A l'état frais, l'enveloppe péridiale est blanc grisâtre, plus ou moins fortement écailleuse et recouvre une glèbe verdâtre. Il y a un capillitium abondant, qui, à maturité et sec, est brun rougeâtre, non spiralé. Les basides sont jaunes ou jaune brunâtre. Les spores, tronquées au sommet, ovoïdes, de 0mm,012 environ de longueur sur 0mm,009 de largeur, en moyenne, sont d'abord jaunes, puis rouge acajou, vues isolément.

Cette couleur séparant nettement notre *Podaxon* des deux espèces citées plus haut, et sa forme générale n'étant pas celle des espèces à spores rouges dont nous connaissons la description, nous croyons pouvoir le considérer comme nouveau; ce serait le *Podaxon termitophilum*.

Comme habitat, il offre la particularité de ne pas rechercher autant que les autres représentants connus du genre les terres sablonneuses; il se plaît, au contraire, plutôt sur la latérite très compacte.

Il ne paraît jamais s'éloigner de plus de 1m à 2m des termitières. Ce n'est pas le cas d'une Agaricinée qui l'accompagne. Cet autre champignon, assez petit, a un pied, muni d'un mince anneau, qui ne dépasse guère 5cm à 6cm de hauteur et 1cm d'épaisseur, avec un chapeau d'un diamètre de 5cm à 6cm au maximum. Ce chapeau, lisse, marqué seulement de quelques pellicules grisâtres, devient complètement plan et noir, à maturité; ses feuillets sont d'abord roses, puis noirs; les spores, par quatre sur les basides, sont de couleur foncée. Ce sont des caractères de *Psalliota*.

Mais ce *Psalliota* peut pousser, à l'occasion, assez loin des termitières, notamment près des bouses de vache. Il est donc peu probable qu'il ait quelque rapport avec le mycélium des meules.

D'autre part, pour le *Podaxon termitophilum*, ce qui peut faire émettre un doute analogue, c'est que : 1° on le trouve déjà, en saison des pluies, auprès des jeunes termitières, dans lesquelles il n'y a jamais encore eu de meule; 2° il semble que, comme l'Agaricinée, il ne pousse que près des termitières des terrains découverts dans lesquelles précisément, en saison pluvieuse, les chambres à meules sont vides.

Ces remarques peuvent évidemment contribuer à attirer surtout l'attention sur un tout autre champignon, observé, cette fois, dans un nid récemment abandonné, et de l'espèce sylvicole.

Les fragments de meules restant dans ce nid ne portaient plus de pelotes fongiques; mais ils étaient recouverts d'un mycélium plus vigoureux que le mycélium aranéiforme habituel, et atteignant une épaisseur de 5mm. Ce mycélium se continuait, en outre, jusque sur les parois des chambres, où il était alors parsemé de gros sclérotes noirs, aciculaires ou en massue, dont quelques-uns, surtout parmi ceux de la forme aciculaire, apparaissent aussi en dehors, à la surface du nid.

Les sclérotes en massue avaient, par exemple, 4cm de hauteur, avec une partie étroite de 2mm,5 à 3mm de largeur et un renflement terminal de 8mm de diamètre; d'autres avaient, pour 2cm de longueur, un pédicelle de 7mm d'épaisseur et un renflement terminal de 1cm. Les formes aciculaires pouvaient avoir 6cm à 7cm de longueur sur une largeur de 1mm.

Tous ces sclérotes, coriaces, glabres et sans formations conidiennes, nous semblent les parties basilaires stériles de stromas à périthèces d'un *Xylaria*. L'extrémité arrondie de ceux qui sont en forme de massue présente toujours une ou plusieurs petites dépressions d'où partent de courtes amorces de filaments grêles avec quelques débuts de ramifications. Ce seraient, croyons-nous, ces filaments qui, mieux développés, devraient se terminer par la partie fertile.

Quant à la preuve que ce Pyrénomycète serait l'espèce des meules, elle n'est pas fournie par la présence du champignon dans les chambres, puisque la termitière était abandonnée; mais une expérience faite sur place est à citer.

Un fragment de meule, pris, celui-là, dans un nid habité par des sylvicoles, a été mis au fond d'un trou creusé, en forêt, dans la latérite. Le trou a été ensuite recouvert d'un pot à fleur ordinaire, sur lequel on a entassé de la terre et des débris végétaux.

Or, au bout de 15 jours, il apparaissait sur la meule fraîche, placée ainsi dans cette sorte de chambre, de petits sclérotes grisâtres semblables aux précédents; ils étaient plus ou moins sphériques, avec amorces de filaments au sommet.

Serait-ce donc ce *Xylaria*, et non une Agaricinée, qui serait ici l'espèce cultivée? Il serait téméraire d'être trop rapidement affirmatifs après les seules observations précédentes; il n'y en a pas moins dans les faits exposés une première indication; en tous cas, les espèces termitophiles diverses que nous venons de décrire établissent que l'identité du champignon cultivé par les insectes (fourmis ou termites) est moins facile à préciser que le laisseraient peut-être croire les études de M. Möller et de M. Holtermann.

ZOOLOGIE. — *Sur les ondes pédieuses des Mollusques reptateurs.* Note (¹) de M. **Fred Vles**, présentée par M. Yves Delage.

On sait que, pendant la reptation d'un Gastéropode, la face ventrale de sa sole plantaire est parcourue par des *ondes de contraction* qui jouent un rôle prépondérant dans la progression de l'animal. De nombreuses recherches ont été effectuées depuis longtemps sur la physiologie de ces ondes, mais ces travaux portent tous sur un nombre très restreint d'espèces, presque toujours empruntées aux Pulmonés; aucun auteur, à ma connaissance, n'a essayé de comparer la morphologie des ondes pédieuses dans les divers groupes de Gastéropodes : une pareille comparaison donne pourtant des résultats fort instructifs pour la théorie de la reptation.

Notre examen a porté sur une vingtaine de Gastéropodes, pris dans les

(¹) Présentée dans la séance du 16 juillet 1907.

divers groupes de la classe, et un Amphineure; il nous a montré que ces animaux présentent des processus ondulatoires fort différents les uns des autres, mais pouvant néanmoins se ramener à un certain nombre de types bien définis.

Les ondes de contraction sont, comme on sait, visibles du fait qu'elles prennent une teinte différente (plus foncée ou plus claire) du reste de la sole plantaire; chez certains Gastéropodes (*Nassa, Buccinum, Æolis,* etc.) on ne perçoit aucune différenciation de couleur à leur niveau, on ne peut que les soupçonner par les déformations du bord du pied qui les accompagnent d'ordinaire; chez d'autres, à marche excessivement lente (*Patella, Helcion*), aucune modification n'est perceptible en raison même de la lenteur de la progression.

Les Mollusques reptateurs (Gastéropodes et Amphineures) peuvent, au point de vue des ondes pédieuses, se diviser en deux grands groupes :

α. Ceux dont les ondes se déplacent dans le même sens que l'animal (*ondes directes*), c'est-à-dire se propagent de l'arrière à l'avant de la sole pédieuse quand l'animal progresse vers l'avant.

β. Ceux dont les ondes se déplacent en sens inverse de l'animal (*ondes rétrogrades*), c'est-à-dire se propagent de l'avant vers l'arrière de la sole qnand l'animal progresse vers l'avant.

Dans chacun de ces deux groupes on peut établir des subdivisions :

α. Groupe a ondes directes. — 1. Type *monotaxique,* c'est-à-dire dans lequel la sole est parcourue par *un seul système d'ondes.* Ces ondes sont transversales, perpendiculaires au plan sagittal et intéressent la surface pédieuse d'un bord à l'autre, sans aucune interruption sur la ligne médiane. Les *Pulmonés* répondent à ce type, avec divers degrés de complication du système d'ondes. Chez *Oncidium* (*O. celticum*), le système d'ondes est réduit à sa plus grande simplicité : une seule onde parcourt le pied d'un bout à l'autre, avant qu'une autre apparaisse ([1]). Chez *Helix, Limax, Arion,* au contraire, plusieurs ondes sont visibles à la fois sur la sole pédieuse. Beaucoup d'Opisthobranches (*Aplysia, Æolis, Doris*) paraissent entrer dans ce type.

2. Type *ditaxique :* Le pied est parcouru par *deux* systèmes d'ondes occupant chacun une des moitiés latérales du pied et alternant régulièrement des deux côtés de la ligne médiane *qui n'est pas intéressée par les ondes.* Ce type est très visible chez des Prosobranches à pied homogène (*Haliotis, Trochus magus, T. zizyphinus*), mais

---

([1]) L'Oncidie présente un phénomène curieux de *réflexion des ondes :* l'onde directe arrivée au bord antérieur du pied se réfléchit, devient rétrograde et parcourt le quart antérieur du pied jusqu'à la rencontre de l'onde directe suivante.

encore plus dans les espèces à pied fissuré (*Trochus crassus*); il semble que cette fissuration du pied ne soit que l'exagération physiologique du « ditaxisme », la ligne médiane du pied ne se contractant plus et devant tendre à l'atrophie. Dans les exemples les plus différenciés de ce groupe (*Cyclostoma*), chaque *semelle latérale* du pied fissuré fonctionne isolément à la manière d'un pied monotaxique. Le ditaxisme paraît donner, au point de vue mécanique, un rendement supérieur au monotaxisme : toutes les espèces à marche rapide sont ditaxiques.

3. Type *tétrataxique :* Le pied est parcouru par *quatre* systèmes d'ondes : il est largement fissuré sur la ligne médiane, et chaque semelle latérale est parcourue par deux systèmes d'ondes alternatifs, à la manière d'un pied ditaxique. Ce type, exagération du précédent, existe dans de petites espèces de *Littorina.*

β. Groupes a ondes rétrogrades. — Les subdivisions du groupe précédent s'appliquent également ici :

1. Type *monotaxique ;* Chitonides (*Acanthochites fascicularis*). — Le Chiton constitue un type très simple comme l'Oncidie, à une seule onde pédieuse.

2. Type *ditaxique : Littorina littorea, L. rudis.*

Nous n'avons pas rencontré jusqu'ici de type tétrataxique rétrograde.

Ce groupe à ondes rétrogrades est extrêmement important, au point de vue des affinités physiologiques, du fait que ce processus de propagation des ondes en sens inverse de la locomotion est très répandu dans le règne animal (Annélides oligochètes, Némertes, Géphyriens, larves d'insectes, etc.); en outre, toutes les théories émises pour expliquer la locomotion des Gastéropodes ne considèrent que le premier groupe et il semble à première vue qu'il soit impossible de les étendre au second.

ZOOLOGIE. — *La valeur morphologique de la caroncule ou organe nucal de* Notopygos labiatus *Gr.* (*Polychète Amphinomide*). Note de MM. **A. Malaquin** et **A. Dehorne**, présentée par M. Yves Delage.

L'organe nucal sensitif des Annélides Polychètes, situé dans la région postérieure et dorsale de la tête, peut revêtir chez les différents groupes des formes extrêmement variées. C'est tantôt une simple surface ciliée, tantôt une fossette ciliée dévaginable ou non, tantôt enfin un organe saillant et volumineux couvert de sillons et résultant d'une évagination céphalique. Dans la famille des Amphinomides, cette évagination caronculaire recouvre la partie dorsale des premiers segments post-céphaliques. De l'étude approfondie qu'en a faite Racovitza chez ces Annélides (g. *Eurythoe, Euphrosyne, Spinther*) il résulte que la caroncule est un organe purement sensitif qui ne

provient que d'une modification de l'épiderme, toutes les parties qui entrent dans sa constitution n'étant que des transformations des parties constituantes de cette couche cellulaire.

La caroncule de Notopygos labiatus *Gr.* ([1]). *Description et rapports.* — La caroncule de *Notopygos* est trilobée. Elle comprend essentiellement une épaisse lame foliacée et concave qui s'étend horizontalement jusqu'au niveau du cinquième segment parapodial. A droite et à gauche, cette lame relève ses bords pour donner les deux lobes latéraux, et, tout le long de sa ligne médiane, elle s'élève en un lobe médian vermiforme dont l'épaisseur est double de celle de chacun des lobes latéraux. En coupe transversale, cette caroncule a l'aspect d'une feuille de trèfle; chacun de ses lobes s'insère séparément sur la tête. De plus, elle est soudée sur sa face inférieure avec la surface dorsale des deux premiers segments sétigères. Elle est innervée par quatre gros nerfs parallèles, horizontaux, dont les origines distinctes proviennent du ganglion céphalique postérieur. Les deux nerfs internes vont dans le lobe médian et chaque nerf externe pénètre dans un lobe latéral.

Cette caroncule est un organe creux provenant de l'évagination de la paroi dermomusculaire, dont la cavité, qui est un diverticule cœlomique, renferme un système circulatoire très développé. Chez *Notopygos*, seul le lobe médian contient un diverticule cœlomique vascularisé; mais chez un genre voisin, *Eucarunculata*, toute la caroncule est parcourue de vaisseaux sanguins. La cavité caronculaire de *Notopygos* est une fente axiale, où circulent deux vaisseaux principaux. L'un, dorsal, a un parcours onduleux; il décrit une vingtaine d'anses dans le plan sagittal médian. Le trajet du second vaisseau est rectiligne et ventral. Du sommet de chaque anse dorsale part un vaisseau à calibre m ins fort et à direction dorso-ventrale qui se jette dans le vaisseau caronculaire ventral. Ce dernier est en relation avec l'appareil sanguin des segments antérieurs du corps. Le vaisseau caronculaire dorsal se met en rapport avec les vaisseaux péri-encéphaliques par l'intermédiaire d'une boucle vasculaire qui encercle la base du nerf antennaire médian.

La fente axiale de la caroncule est encore remarquable par le fait que, dans les espaces libres laissés par les vaisseaux, existent un très grand nombre de corps figurés. Ce sont : 1° des amibocytes fusiformes; 2° des amibocytes

---

([1]) Cet Amphinomide, ainsi que le n. g. *Eucarunculata* dont il est question plus loin, provient d'une collection d'Amboine dont l'étude nous a été confiée par M. Bedot.

arrondis et à contenu granuleux, cellules à engrais ou Mastzellen; 3° des cellules à pigments, toujours étroitement appliquées, en nombre considérable, sur la paroi endothéliale du vaisseau.

Comparaison de la caroncule et des organes branchiaux. — La caroncule, appendice céphalique présente, avec la branchie, appendice d'un segment parapodial du corps, les caractères communs suivants :

1° Au point de vue morphologique : la caroncule est l'appendice le plus postérieur de la tête, en arrière de l'antenne médiane; la branchie est l'appendice le plus postérieur d'un segment parapodial en arrière du cirre dorsal.

Les deux moitiés de la caroncule sont fusionnées sur la ligne médiane dorsale; les branchies sont les appendices les plus rapprochés de la ligne médiane dorsale.

La position morphologique des deux organes est donc la même considérée sur la tête et sur le segment parapodial.

2° Au point de vue anatomique : chez *Notopygos,* la branchie fonctionnelle n'apparaît avec sa forme arborescente qu'au cinquième segment. Elle comprend essentiellement, comme la caroncule, une évagination de la paroi dermo-musculaire dont la cavité, qui est une évagination cœlomique, renferme un système clos de vaisseaux sanguins.

Les branchies des quatre premiers segments parapodiaux, celles qui correspondent précisément à la région caronculaire, subissent, chez *Notopygos,* une transformation des plus intéressantes. Ce sont des appendices cylindriques cirriformes occupant exactement la place des branchies et coexistant avec le cirre dorsal.

Elles sont constituées par un étui épidermique renfermant un nerf et une cavité étroite, exsangue, vestige de la cavité vascularisée d'une branchie fonctionnelle. Dans la région qui correspond à la cavité, les cellules épidermiques sont bourrées de granulations pigmentaires violettes, et, à droite et à gauche de cette bande fortement colorée, l'épiderme est formé de hautes cellules puissamment ciliées. Cette disposition est sensiblement la même que celle que présentent les digitations de la branchie fonctionnelle arborescente. Ainsi donc, on constate, avec la plus grande netteté, la transformation d'un organe primitivement arborescent en un organe cirriforme et la disparition de la fonction respiratoire qui fait place à une fonction purement sensorielle.

De ces constatations nous pouvons conclure, en nous appuyant sur les rapports morphologiques et sur la structure de l'organe caronculaire, que cet organe résulte de la fusion de deux branchies céphaliques transformées. La branchie céphalique ancestrale, comme tous les organes céphaliques, a subi une adaptation à des fonctions sensorielles dont nous constatons plusieurs termes chez les Amphinomides. Tandis que cette adaptation est complète chez les formes comme *Eurythoe*, *Euphrosyne* et *Spinther,* la caroncule céphalique de *Notopygos* et d'*Eucarunculata* a conservé une vascularisation qui rappelle son origine de branchie ancestrale.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur le rôle destructeur de la rate à l'égard des trypanosomes.* Note de MM. **A. Rodet** et **G. Vallet**, présentée par M. A. Chauveau.

Nous avons annoncé en 1906 que les trypanosomes du nagana se détruisent dans la rate au cours de l'infection, par suite d'une propriété trypanolytique de cet organe. MM. Laveran et Thiroux [1] s'étant récemment élevés contre nos conclusions, nous croyons pouvoir déclarer que les nombreuses observations et les nouvelles expériences que nous avons poursuivies depuis près d'un an n'ont fait que nous confirmer dans notre opinion.

I. Pour affirmer la destruction des trypanosomes dans la rate, nous nous sommes basés, moins sur la rareté des parasites dans les préparations de cet organe que sur la présence en grand nombre de noyaux libres de trypanosomes. Ce fait ressortait déjà pour nous avec une entière évidence des préparations faites par frottis (dont nous avons publié un spécimen microphotographique). Nous avons voulu le contrôler avec de nouvelles techniques. Les coupes ne nous ont pas donné satisfaction : elles ne valent pas les frottis en ce qu'elles sont loin de montrer aussi nettement tant les parasites intacts que leurs débris. Nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

La rate, prélevée chez un animal que l'on vient de sacrifier, est sectionnée; on racle délicatement la tranche avec un bistouri à lame bien tranchante, on dilue le produit du raclage dans une goutte d'eau salée physiologique déposée sur une lame; on étale, on sèche rapidement, puis on fixe à l'alcool absolu et l'on colore au Giemsa. Ce procédé permet de voir le détail de tous les éléments dans des conditions satisfaisantes : il conserve aux cellules de la rate, aux mononucléaires notamment, leur protoplasma bien net et parfaitement limité; les éléments de la préparation sont distants les uns des autres et se colorent tous également bien. Nous ne pensons pas que les parasites puissent être altérés mécaniquement par ce procédé, du moins en proportion notable, comme à la rigueur on peut le craindre avec les frottis. En diluant de même du sang infecté dans de l'eau salée, nous nous sommes assurés que celle-ci ne détermine pas d'altérations importantes des trypanosomes dans les limites de temps des préparations.

En procédant ainsi, avec des rates prises dans la période d'état de l'infection, on constate très nettement la présence de noyaux de trypanosomes épars dans la prépa-

---

(1) *Comptes rendus*, 1er juillet 1907.

ration; on rencontre aussi quelques trypanosomes intacts, parfois des éléments à des stades intermédiaires de destruction, exceptionnellement des flagelles libres. Mais, ce qui caractérise les préparations de rate, c'est la présence de noyaux libres.

D'une façon générale, moins il y a de globules rouges dans la préparation, moins il y a de trypanosomes intacts. Le hasard du raclage amène une proportion de sang plus ou moins forte, par suite une quantité variable des trypanosomes circulant dans les vaisseaux spléniques. Ce sont pour nous les préparations les plus pauvres en sang qui sont les plus intéressantes; pour la question en litige, ce sont en effet moins les éléments présents dans les vaisseaux de la rate qu'il importe de considérer, que ceux qui se trouvent dans les lacunes de l'organe : quelle que soit l'idée que l'on se fait du rôle exact de la rate à l'égard des trypanosomes, il faut assurément reconnaître que cet organe a la faculté de retenir dans les mailles de son tissu, dans son parenchyme, une partie des parasites qui le traversent, et ce sont ceux-là précisément dont il est intéressant de suivre la destinée. En s'attachant à avoir des préparations riches en sang, comme le conseillent MM. Laveran et Thiroux, on se renseigne sur l'état des parasites dans les vaisseaux de l'organe, ce qui est sans doute intéressant, mais on risque de méconnaître précisément les formes de destruction dont la présence dans le parenchyme nous paraît indéniable.

Pour être significatives, les préparations doivent être faites avec la rate dès que l'animal a été sacrifié. De même, une section de l'organe doit être utilisée sans retard; les préparations faites avec une tranche en voie de dessiccation n'ont aucune valeur pour faire connaître l'état des parasites *in vivo*.

Nous croyons donc devoir maintenir notre assertion que les parasites se détruisent dans la rate, en invoquant non pas un fait négatif, l'absence ou la rareté des trypanosomes dans cet organe, mais un fait positif, la présence de débris dans le parenchyme splénique.

Rien ne prouve que la rate se borne à retenir les parasites altérés dans les vaisseaux. Nous avons nous-mêmes envisagé cette hypothèse, et nous croyons devoir la repousser, parce que ce sont les rates prises au moment où le sang est le plus chargé de parasites intacts qui donnent les préparations les plus riches en noyaux libres, et cela non seulement chez le chien ou le cobaye, mais chez le rat, qui, comme on sait, ne présente pas de crises trypanolytiques.

Nos nouvelles observations nous confirment aussi dans cette idée que, dans cette destruction intra-splénique, la phagocytose ne joue qu'un rôle effacé. Dans nos préparations faites suivant notre dernière technique, les noyaux nus se montrent pour la très grande majorité très nettement *libres*, extra-cellulaires : en parcourant les préparations, en observant un grand nombre de cellules spléniques, fort belles, bien conservées, à contour très net, on réussit à trouver de très rares débris de trypanosomes inclus, mais

le nombre en est infime par rapport à ceux qui sont épars dans les espaces intercellulaires. Nous persistons donc à croire qu'il s'agit d'un processus d'abord humoral et que c'est par *trypanolyse* (quel que soit d'ailleurs le rôle d'une phagocytose secondaire, quel que soit aussi, bien entendu, le rôle des cellules pour fournir les substances trypanolytiques), que l'organisme s'efforce de se débarrasser des trypanosomes, soit incessamment dans la rate, soit dans les vaisseaux au moment des crises : à ce point de vue nous sommes heureux de constater que MM. Laveran et Thiroux, par l'expression de *crises trypanolytiques*, semblent accepter cette manière d'interpréter les crises.

II. En ce qui concerne l'action de la rate *in vitro*, nous avions, au cours de nos premières expériences, suivi par le microscope la destruction progressive des trypanosomes, d'une part, dans le sang défibriné pur, d'autre part, dans du suc de rate additionné de sang infecté : nous avions vu qu'ils s'altéraient plus vite dans le suc de rate. Depuis lors, nous avons varié nos expériences, en choisissant un criterium différent : plaçant dans des conditions identiques le sang et la rate d'un sujet infecté, nous avons cherché au bout de combien de temps l'un et l'autre perdent leur pouvoir infectant. Les premiers résultats que nous avons obtenus nous montrent que la rate cesse d'être infectante bien avant le sang. Il y a lieu de remarquer que, dans ces nouvelles expériences, il s'agissait, non de rate normale, mais de rate prise au cours de l'infection.

III. MM. Laveran et Thiroux invoquent d'intéressantes expériences concernant l'influence de la splénectomie sur l'évolution du surra expérimental. Sans relever le désaccord entre leurs résultats et ceux qu'ont obtenus d'autres expérimentateurs, nous ferons remarquer qu'un résultat négatif ne saurait suffire à refuser à la rate un rôle de défense; car la rate n'est pas seule à posséder un pouvoir destructeur à l'égard des trypanosomes, elle partage cette propriété avec l'ensemble des tissus lymphoïdes, et l'on conçoit que ceux-ci puissent la suppléer.

Conclusions. — Les nouvelles observations et expériences que nous avons faites en vue d'élucider le rôle de la rate dans les infections à trypanosomes nous permettent d'affirmer à nouveau que, au cours de l'infection par le *Trypanosoma Brucei*, la rate détruit activement les parasites qu'elle retient; la phagocytose n'intervient que comme facteur secondaire de cette destruction, qui résulte surtout d'une trypanolyse extra-cellulaire.

PHYSIOLOGIE. — *La présure des Rubiacées.*
Note de M. C. GERBER, présentée par M. A. Giard.

Le Caille-lait (*Galium verum* L.) a reçu ce nom du vulgaire parce qu'il lui attribue la propriété de cailler le lait.

Tel n'est pas l'avis d'un grand nombre de savants qui refusent au suc de cette plante tout pouvoir présurant. Ce suc n'en est pas moins assez actif, ainsi que le montre l'expérience suivante :

Température.	Dose du suc.	Temps nécessaire à la coagulation de 5^{cm^3}. Lait cru.	Lait bouilli.
50°.......	1^{cm^3}	23^m	7^m

Toutes les espèces indigènes du genre *Galium* se comportent comme le Caille-lait. Il en est de même des Asperules, *Sherardia, Vaillantia, Crucianella* et *Rubia,* si bien que nous pouvons affirmer l'existence d'une présure chez toutes les Rubiacées que l'on rencontre en France.

Pour étudier cette présure, nous prendrons comme exemple la Garance (*Rubia tinctorum* L.) et non le Caille-lait, parce que son suc est plus actif et moins fragile.

1. La présure de la Garance, comme celle du Pastel que nous avons étudiée précédemment [1], agit sur le lait bouilli comme sur le lait cru; mais tandis que celle-ci, à toute température, coagule plus rapidement le lait bouilli que le lait cru, celle-là ne se comporte ainsi qu'aux températures élevées. A basse température, au contraire, elle agit plus vite sur le lait cru que sur le lait bouilli. C'est aux environs de 40° que l'égalité d'action sur les deux sortes de lait se manifeste :

Température.	Dose du suc.	Temps nécessaire à la coagulation de 5^{cm^3}. Lait cru.	Lait bouilli.
°	cm³	m	m s
70........	0,40	29	5.30
65........	»	26	3.45
62........	»	15.30^s	4.32
45........	0,80	6.30^s	4.30
40........	1	4	4
32........	1,50	6.30^s	8

(1) C. GERBER, *La présure des Crucifères* (*Comptes rendus,* juillet 1907).

2. Tandis que, chez les Crucifères, l'augmentation de la sensibilité du lait cru vis-à-vis de la présure s'opère en deux temps : 65°-77°, ici elle se produit en une seule fois. Il suffit en effet de maintenir quelques minutes le lait cru à 77°-79° pour le rendre aussi sensible que le lait bouilli; au-dessous, à 75°, après une demi-heure de chauffe, le lait est aussi résistant que s'il n'avait pas été chauffé; bien plus, entre 64° et 74°, sa résistance est même plus forte.

Tempér. de chauffe du lait (30 min.).	Temps nécessaire à 62° pour la coagulation de 5cm³ de lait. avec 0cm³,35 suc.	avec 0cm³,45 suc.
	m s	m s
Non chauffé	17.45	10.45
64°	17.15	10.20
69°	20	12.30
72°	21	13
75°	18.30	10.30
79°	9.15	5.30
85°	7.15	4
100°	8.15	4.45

3. La présure de la Garance, chauffée pendant une demi-heure à 62°, commence à perdre de son activité; mais l'affaiblissement de ses propriétés coagulantes est beaucoup plus rapide vis-à-vis du lait cru que du lait bouilli. Déjà à 80° elle ne coagule plus le lait cru, quelque forte que soit la dose employée, tandis qu'à 100° elle est encore assez active sur le lait bouilli.

Tempér. de chauffe du suc (30 min.)	Temps nécessaire à 62° pour la coagulation de 5cm de lait : bouilli avec : suc 2cm³.	1cm³,50.	0cm³,50.	cru avec : suc 8cm³.
	m s	m s	m s	m s
Non chauffé.	0.30	0.45	4.45	0.45
62°	1.30	2	9	1.45
70°	5.30	8	93.30	25
80°	11	24.15	Pas de coagulum après 600 minutes.	
100°	11	25.30	Id.	

3 *a*. Le mélange de lait cru et de présure rendue inactive par une chauffe à 80° ou 100°, qui ne coagule pas à 62°, peut être porté impunément jusqu'à 75°; mais il suffit d'atteindre 77°-78° pour voir le coagulum se former en quelques minutes. Il est bien difficile de ne pas voir, ici, dans le départ de la lactalbumine la cause favorisant l'action présurante du suc de garance.

3 *b*. Le lait, exposé à une dose de présure non chauffée incapable de déterminer sa

coagulation, se prend en masse, si l'on ajoute de la présure rendue inactive par une chauffe d'une demi-heure à 100°. C'est ce que montre le Tableau suivant :

Composition du suc.			Temps nécessaire à 62° pour la coagulation de 5cm³.	
Présure non chauffée.	Présure chauffée.	Eau distillée.	Lait bouilli.	Lait cru.
cm³	cm³	cm³	m s	m s
0,40	0	0,60	6	15.45
0,30	0	0,70	10	81
0,15	0,85	0	5.15	14.30
0	1	0	39	pas de coagulum après 600 min.

En résumé : la présure des Rubiacées paraît intermédiaire entre la présure des Crucifères et la présure animale. Comme la première, à haute température, elle coagule mieux le lait de vache bouilli que le lait cru; mais comme la seconde, aux températures inférieures à 43°-40°, elle coagule mieux le lait de vache cru que le lait bouilli.

Comme pour cette dernière, c'est à 77°-80° que le lait cru modifie considérablement sa sensibilité; mais la variation constatée est de sens inverse et en cela elle se rattache étroitement au type Crucifères.

Enfin, comme pour la présure animale, son action sur le lait cru disparaît par un chauffage préalable du suc; mais la température de chauffe exigée est beaucoup plus élevée (70°-80°) et son action sur le lait bouilli résiste à une chauffe de 30 minutes à 100°.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Les sérums artificiels à minéralisation complexe et à sels insolubles, injectables dans les veines.* Note [1] de M. C. FLEIG, présentée par M. Bouchard.

En présence des résultats fournis par les sérums artificiels à composition minérale voisine de celle du sang, je me suis demandé s'il n'y aurait pas intérêt, dans le but de répondre à certaines indications spéciales, à introduire dans ces milieux divers éléments à action spécifique, en particulier le fer. Mais lorsqu'à ces solutions complexes on vient à ajouter un sel de fer, il devient impossible d'avoir une liqueur qui ne précipite pas, même en utilisant les sels de fer organiques.

---

(1) Présentée dans la séance du 8 juillet 1907.

Cette impossibilité absolue de solubiliser le fer de façon stable dans un liquide contenant toutes les substances minérales du plasma sanguin m'a amené à reconnaître que les injections intra-veineuses de fer *insoluble*, en suspension dans le sérum complexe sous une forme appropriée, ne produisent aucun effet nocif.

Le fer est ajouté sous forme de chlorure ferrique, à la dose de $0^g,050$ à $0^g,055$ par litre de liquide, aux sérums dont nous avons précédemment donné la composition. On porte d'abord à l'ébullition le chlorure ferrique et le glycérophosphate de soude en solution concentrée, on laisse refroidir, on ajoute ensuite le bicarbonate et l'on mélange le tout à la solution diluée des diverses autres substances. La précipitation de l'hydrate ferrique ne se fait, à la température ordinaire, qu'au bout de quelques heures.

La stérilisation peut se faire à l'autoclave à 110°, en ampoules scellées pour éviter la décomposition du bicarbonate en carbonate; on peut la réaliser aussi en partant simplement des solutions des divers sels préalablement stérilisées séparément.

Une fois la précipitation faite, le liquide au repos laisse agglomérer un précipité couleur rouille d'hydrate d'oxyde ferrique, *gélatineux*, et se trouve lui-même absolument incolore. Ce précipité reste toujours *peu dense* et *peu tassé*, il *s'émulsionne en fines particules avec la plus grande facilité par simple agitation du liquide* (¹).

Le sérum ainsi obtenu peut être injecté, *chez l'animal*, en grand quantité et avec une vitesse très rapide sans produire le moindre trouble.

En quelques minutes, des lapins de 2^{kg} à $2^{kg},500$ peuvent en recevoir *dans les veines* 200^{cm^3} à 250^{cm^3} sans présenter d'autres phénomènes que ceux que produisent les injections d'eau salée simple. A des chiens de 3^{kg} à 4^{kg} on peut en injecter de même 500^{cm^3} à 700^{cm^3} à une vitesse de 75^{cm^3} à 85^{cm^3} par minute. Suivant la vitesse de l'injection, on arrive à introduire dans l'organisme une quantité de liquide s'élevant jusqu'au triple et au quadruple de la masse du sang sans observer d'effets plus nocifs que dans le cas du sérum ordinaire. Il suffit, pendant l'injection, d'agiter de temps en temps le liquide pour maintenir homogène l'émulsion de l'hydrate insoluble. Les injections *sous-cutanées*, *intra-musculaires* ou *intra-péritonéales* sont de même aussi bien supportées.

La même innocuité du sérum se constate chez des animaux qui viennent d'être soumis à des saignées plus ou moins abondantes, chez lesquels par conséquent l'augmentation de coagulabilité du sang faciliterait la coagulation intra-vasculaire.

Chez l'homme, dans divers cas d'anémie, des *injections intra-veineuses de*

(¹) Il est cependant *possible d'injecter le même sérum avec le fer à l'état soluble*, la précipitation n'étant pas immédiate.

500$^{cm^3}$ *et au delà* du même sérum, répétées deux à trois fois par semaine, n'ont jamais provoqué la moindre gêne respiratoire ni la moindre complication du côté du système vasculaire. De même à la suite de l'administration par la voie *sous-cutanée* ou *intra-musculaire*.

L'innocuité des injections intra-veineuses de fer insoluble s'explique par l'*état physique très spécial du précipité d'hydrate ferrique, corps gélatineux*, dont les particules doivent s'écraser facilement dans les fins capillaires et sont, comme les globules rouges, déformables et élastiques en quelque sorte. Elles ne pourraient produire d'embolies que si elles étaient injectées en masse énorme et en émulsion trop épaisse.

Diverses substances minérales à l'état *gélatineux*, telles que la *silice*, l'*hydrocarbonate de cobalt*, l'*oxyde de nickel ou le sesquioxyde de chrome hydraté*, etc., injectées dans les veines en suspension dans divers sérums artificiels, se comportent aussi comme l'hydrate ferrique, et leurs caractères physiques expliquent encore ces résultats. L'état gélatineux n'est même pas nécessaire, il suffit que le précipité soit assez fin et divisé (*carbonate de chaux, oxyde mercurique*, etc., obtenus en solution assez étendue).

Nous ne devons donc plus accepter aussi rigoureusement qu'on l'a fait jusqu'à aujourd'hui les données classiques sur la production d'embolies et de coagulations intra-vasculaires mortelles par introduction de corps insolubles dans les veines. Bien plus, l'*administration de certaines substances, et en particulier du fer, à l'état insoluble par la voie intra-veineuse non seulement n'a pas d'effet nocif dans les conditions que nous avons indiquées, mais présente encore certains avantages sur les injections solubles*. Ainsi que nous l'ont montré des séries de dosages de fer dans les organes, *le fer insoluble introduit dans le sang séjourne beaucoup plus longtemps dans l'organisme que s'il est injecté sous forme soluble*; son état insoluble l'empêche de filtrer en nature à travers l'épithélium des glandes éliminatrices et provoque à un haut degré l'intervention phagocytaire qui exerce peu à peu une action de solubilisation et probablement aussi de transformation en fer organique. *Le sérum sanguin et le sang total peuvent cependant dissoudre par eux-mêmes une petite quantité de l'hydrate ferrique*, ainsi que nous l'avons vu par des expériences *in vitro*, mais cette action dissolvante n'est pas assez intense pour solubiliser en peu de temps tout l'oxyde injecté dans les veines.

Les sérums à minéralisation complexe tenant en suspension du fer insoluble nous paraissent un moyen excellent d'agir simultanément sur la *nutrition générale* et sur la *nutrition spéciale du système hématopoïétique*; en particulier, l'*injection intra-veineuse de fer insoluble d'une part prolonge de*

beaucoup l'action du fer dans l'organisme et d'autre part le met en contact rapidement avec celui-ci tout entier, soit directement grâce au pouvoir solubilisant du sang et des humeurs, soit indirectement par la collaboration de l'action leucocytaire.

Sous l'influence de ce traitement, nous avons vu, chez une chlorotique entre autres, les globules rouges s'élever, au bout d'un mois, de 3150000 à 4950000 et la valeur globulaire de 0,60 à 0,85; chez une anémique, les globules sont montés en trois semaines de 1400000 à 3800000.

GÉOLOGIE. — *Sur l'activité de l'Etna.* Note de **M. A. Riccò.**

L'intensité de l'activité géodynamique, au temps où nous sommes, est de nature à prêter un intérêt particulier à l'histoire de l'Etna. On connait de ce volcan 138 éruptions, dont 5 préhistoriques et 70 postérieures au XIe siècle. Ces dernières se répartissent ainsi :

Siècles	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Nombre d'éruptions...	1	1	5	6	5	16	16	20

Cette progression rapide doit tenir simplement à la pénurie des observations anciennes; car c'est seulement depuis 1759 qu'on possède la liste complète des paroxysmes de l'Etna.

De 1759 à 1892, époque de la dernière grande éruption, il s'en est produit 25, dont l'intervalle moyen a été de 5 ans et 7 mois. De ces 25, 23 seulement ont donné lieu à une émission de lave, avec intervalle moyen de 6 ans et 1 mois, l'intervalle réel variant de 2 mois à 14 ans.

Souvent les grandes éruptions sont précédées et suivies par une longue période de repos; mais il n'en est pas toujours ainsi.

La distribution des éruptions de l'Etna par mois et par saisons est la suivante :

Déc.	Janv.	Fév.	Mars	Avril	Mai
3	3	3	9	3	4
Hiver.			Printemps.		
13			16		

Juin	Juil.	Août	Sept.	Oct.	Nov.
5	8	4	6	5	7
Été.			Automne.		
15			18		

Soit pour le semestre sec (avril à septembre)........ 28
» semestre humide (octobre à mars)...... 34

En considérant les semestres, on peut croire à une petite prépondérance du nombre d'éruptions vers l'époque des pluies; mais, si l'on a égard aux saisons, on trouve au contraire que, pendant l'hiver, qui, dans l'Italie méridionale, correspond au maximum de pluies, le nombre d'éruptions est plus faible.

En comparant les époques des éruptions de l'Etna avec la quantité des pluies observées, il n'apparaît pas que les éruptions soient précédées, ou accompagnées, ou suivies par des pluies abondantes.

Tout cela est contraire à l'opinion que les pluies influencent les éruptions de l'Etna, et prouve aussi que ces paroxysmes qui, avec des explosions formidables, jettent à plusieurs kilomètres de hauteur dans l'atmosphère des masses énormes de fumée, ne déterminent pas la pluie. Néanmoins on a observé parfois de petites pluies, causées par la condensation des vapeurs émises par le volcan.

Les éruptions de l'Etna sont moins fréquentes en hiver et en janvier, lorsque la Terre est au périhélie, qu'en été, en juillet, lorsque la Terre est à l'aphélie, ce qui ne paraît pas favorable à l'hypothèse de l'influence du Soleil sur les éruptions.

Pour ce qui regarde l'attraction luni-solaire, mon collègue, M. le professeur E. Millosevich, directeur de l'Observatoire du Collège Romain, a bien voulu, à ma demande, calculer les phases de la Lune pour toutes les éruptions de l'Etna, depuis l'an 253; mais, comme on ne connaît le jour du commencement que pour 52, on n'a pu faire que pour celles-ci la comparaison avec le jour de syzygie le plus proche, et l'on a obtenu les différences suivantes entre les deux dates :

Différences en jours.......	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Nombre de fois	9	5	8	6	9	7	3	4	1

M. Millosevich remarque que le nombre des éruptions est trop petit pour qu'on en puisse tirer des conclusions sûres. Néanmoins on peut noter que le nombre 9 des coïncidences des éruptions avec les syzygies fait plus que le $\frac{1}{6}$ du nombre total.

Depuis la grande éruption de 1892, 15 ans sont écoulés, ce qui représente 2 fois et demie l'intervalle moyen des éruptions complètes; un repos si long ne s'était jamais produit au cours des derniers 150 ans.

Mais ce repos n'a pas été complet : en avril 1893, avec de forts tremblements de terre sur le versant nord de l'Etna, la lave incandescente apparut dans le cratère central Certainement cette lave, en 1892, était descendue au niveau des bouches de sortie de

l'éruption, c'est-à-dire à 1850^m d'altitude; donc les efforts internes du volcan avaient été capables de soulever le magma de 1850^m à 3150^m, en triomphant d'une pression hydrostatique d'environ 390^atm, ainsi que de la grande résistance due à la viscosité du magma.

En juillet 1899 eut lieu une grande éruption centrale de fumée et de matériaux fragmentaires incandescents : l'Observatoire de l'Etna fut bombardé, la coupole de fer transpercée en 28 points.

En janvier 1906, le cratère central a rejeté une quantité notable de cendres jusqu'à Catane et même plus loin.

Depuis le commencement de cette année 1907 le cratère central émet des masses colossales de fumée et, depuis la fin d'avril, les villages circumetnéens y ont aperçu des reflets de feu. Le 4 mai on a pu constater, dans le fond du cratère, une bouche qui lançait à une certaine hauteur des scories et des lapilli incandescents; tel est l'état actuel du volcan.

Donc les efforts de 1893, de 1899 et du temps présent n'ont pas été capables de rompre les flancs de la montagne. Cette grande résistance et le repos extraordinaire du volcan, qui en est probablement la conséquence, peuvent s'expliquer de la manière suivante :

En 1883, avec de formidables tremblements de terre, s'ouvrit sur l'Etna une fracture radiale de 13^km, partant du cratère central dans la direction du sud; sur cette fente ont eu lieu les éruptions de 1883, 1886, 1892 à des altitudes, toujours croissantes, d'environ 1000^m, 1400^m, 1900^m: parce que la partie inférieure de la fracture était bouchée chaque fois par les laves et les autres matériaux projetés; mais la dernèire éruption de 1892 éclata au pied du massif de la *Montagnola*, énorme cône secondaire; et derrière celui-ci se trouvent le grand rempart de l'esplanade du *Piano del Lago*, cratère-lac comblé par l'éruption de 1607. Il est donc bien difficile que les fluides intérieurs du volcan puissent avoir une issue de ce côté; cette circonstance, combinée avec la grandeur de l'éruption de 1892, pourrait expliquer la durée extraordinaire du repos de l'Etna.

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

A. L.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 1er juillet 1907.

Étude minéralogique des produits silicatés de l'éruption du Vésuve, avril 1906, *conséquences à en tirer à un point de vue général,* par A. Lacroix, Membre de l'Institut. (Extr. des *Nouvelles Archives du Muséum,* 4e série, t. IX.) Paris, Masson et Cie, 1907; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Précis des caractères génériques des Insectes, disposés dans un ordre naturel, par le citoyen Latreille. A Paris, chez Prévôt, libraire, quai des Augustins, et à Brive, chez F. Bourdeaux, imprimeur-libraire; s. d. Réimprimé à 200 exemplaires pour A. Hermann, à Paris, 1907; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Bouvier.)

L'évolution des forces, par Gustave Le Bon, avec 24 figures. Paris, Ernest Flammarion, 1907; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Poincaré.)

Traité complet d'Analyse chimique, appliquée aux essais industriels, par J. Post et B. Neumann, avec la collaboration de nombreux chimistes et spécialistes. 2e édition française entièrement refondue, traduite d'après la 3e édition allemande et augmentée de nombreuses additions par L. Gautier; t. I, fasc. 1. Paris, A. Hermann, 1907 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Le Chatelier.)

(*A suivre.*)

ERRATA.

(Séance du 16 juillet 1907.)

Note de M. *Maurice de Broglie,* Sur l'ionisation par barbotage :

Page 172, ligne 19, *au lieu de* coupe la courbe 1 vers $\frac{M}{106}$, *lisez* coupe la courbe 1 vers $\frac{M}{100}$.